அறிமுறை இயற்பு வேதியியல்

திருமதி சுதா சௌந்திர பாண்டியன்

திருமதி டி. ஆர். விசாலாட்சி

பதிப்புத் துறை

மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்
மதுரை - 21.

அறிமுறை இயற்பு வேதியியல்

அன்பளிப்பு

Dr. M. THIRUMALAI, M.A., Ph.D.
Professor & Head
Department of Literary Criticism
School of Tamil Studies,
Madurai Kamaraj University,
MADURAI-625 021.

திருமதி சுதா சௌந்திர பாண்டியன்
திருமதி டி. ஆர். விசாலாட்சி

ACL - MKU
00731

பதிப்புத் துறை

மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்
மதுரை - 21.

பதிப்புரிமை
பதிப்புத் துறை
மதுரை காமராசர் பல்கலைக் கழகம்,
மதுரை - 21.

Copy Right
Publications Division
Madurai Kamaraj University
Madurai - 21

பதிப்பு எண் : 137 **விலை :** ரூ. 275/-

1. **ஆசிரியர் :** திருமதி சுதா சௌந்திரபாண்டின், எம்.எஸ்ஸி., எம்.பில்.,
திருமதி டி. ஆர். விசாலாட்சி, எம்.எஸ்ஸி., எம்.பில்.,
வேதியியல் துறை, அருள்மிகு மீனாட்சி அரசினர் கல்லூரி,
மதுரை - 2

2. **தலைப்பு :** அறிமுறை இயற்பு வேதியியல்

3. **பதிப்பு :** இடம்: மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்,
பதிப்பித்தோர்: பதிப்புத்துறை,
மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்,
மதுரை - 21.
ஆண்டு: 1997
பக்கங்கள்: 6 + 1010
பொருள்: வேதியியல்

அச்சும் அமைப்பும்
ரெயின்போ பிரிண்டர்ஸ்
மதுரை.

வாழ்த்துரை

பேராசிரியர் கு. ஆளுடையபிள்ளை,
துணைவேந்தர்,
மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்,
மதுரை - 625 021.

ஓர் இனத்தின் பண்பாட்டு அடையாளங்களுள் இன்றியமையாதது அவ்வினத்திற்குரிய தாய்மொழியாகும். எனவே மொழியைப் பேணுவதும் வளர்ப்பதும் அம்மொழி பேசும், மக்களின் தலையாய கடமையாகும். ஓர் இனத்தின் மொழி வளரவளர அவ்வினம் பண்பாட்டுத் துறையில் மேன்மையை அடையும்; மக்கள் இனம் மேன்மையை நோக்கி உயரஉயர, மொழி உயரும். எனவே மொழி வளர்ச்சியும் மக்களினத்தின் வளர்ச்சியும் ஒன்றோடு ஒன்று பின்னிப் பிணைந்திருப்பவை. பண்ணும் ஓசையும் போல பழமும் சுவையும் போல் ஒன்று கலந்து காணப்படுபவை தான் மொழி வளர்ச்சியும் மக்கள் பண்பாட்டு வளர்ச்சியும்!

இத்தகைய வளர்ச்சி நிலையைக் கருத்தில் கொண்டுதான் தமிழ்ப்புலவர் பெருமக்கள் மொழிக்கு ஆக்கம் சேர்க்கும் புதுவரவாக நூல்கள் எழுதப்படுதல் வேண்டும் என்று வற்புறுத்தினர். இறவாத புதுநூல்கள் தமிழ்மொழியில் எழுதப்படல் வேண்டும் என்ற சிந்தனைக்கு இணங்க, இன்று பல துறைகளிலும் நூல்கள் எழுதும் முயற்சி மேற்கொள்ளப்பட்டு வருகின்றது.

தமிழக அரசின் மொழிக் கொள்கைக்கு இணங்க, தமிழ்மொழி வாயிலாக உயர்கல்வியைக் கற்பிக்கும் பணி மேற்கொள்ளப்பட்டது. எனவே உயர்கல்விக்குரிய விரிவான தரமான பாடநூல்களைத் தக்க பேராசிரியர்களைக் கொண்டு எழுதுவிக்கும் திட்டம் தமிழக அரசினால் உருவாக்கப்பட்டுள்ளது. தமிழ்நாடு மாநில உயர்கல்வி மன்றம் ஒருங்கிணைத்துச் செயற்படுத்தும் இத்திட்டத்தின் கீழ் மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகத்தில் வணிகவியல், வேதியியல் முதலான பாடங்கட்குரிய நூல்கள் எழுதப்பட்டு வருகின்றன. இவ்வரிசையில் அறிமுறை இயற்பு வேதியியல் என்ற இந்நூல் வெளிவருகின்றது. உயர்கல்வி பயிலும் மாணவர்களின் தேவையை நிறைவு செய்யும் வகையிலும் அவர்களது மொழித்திறனையும், கற்கும் திறனையும் வளர்க்கும் வகையிலும் இந்நூல் அமைகின்றது.

துறைதோறும் துறைதோறும் தமிழுக்கு ஆற்றப்பட்ட தொண்டாகவும் இந்நூல் கருதத்தக்கது.

உயர்கல்விக்குரிய இப்பாடநூல் மாணவர்கட்கு மட்டுமல்லாமல் அறிவுத் தேடலில் ஈடுபடும் பிறருக்கும் பயன்படும் நாளே தமிழ் இன அறிவு வரலாற்றில் பொன்னாளாகும்.

தமிழ்கூறு நல்லுலகம் இம்முயற்சிகளுக்குத் தக்க ஏற்பினை அளிக்கும் என்று நம்புவோமாக!

கு. ஆளுடையபிள்ளை

முன்னுரை

தமிழக அரசின் உயர்கல்வியைத் தமிழில் கற்பிக்கும் திட்டத்தின் கீழ் மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம் பதிப்பிக்கும் வேதியியல் பாடநூலை எழுதும் வாய்ப்பு மதுரை, அருள்மிகு மீனாட்சி அரசினர் கல்லூரியின் வேதியியல் ஆசிரியர்களுக்கு வழங்கப்பட்டது. இயற்பு வேதியியலுக்கு விரிவான பாடநூலை எழுதும் வாய்ப்பை எங்களுக்கு அளித்த துணைவேந்தர் பேராசிரியர் கு. ஆளுடையபிள்ளை, திட்ட ஒருங்கிணைப்பாளர் முனைவர். ச. சிவசுப்பிரமணியன் ஆகியோருக்கு நன்றி.

இயற்பு வேதியியலுக்குத் தமிழில் பாடநூல் எழுதுவதில் எங்களுக்கு முன்னோடிகளாய் இருந்துள்ள பேராசிரியர்கள் தி. சக்திவேலு, ருத்ர. துளசிதாஸ், கணேசகோபாலகிருட்டிணன் போன்ற அறிஞர் பெருமக்களுக்கு இந்நூலைக் காணிக்கையாக்குகிறோம்.

இளம் அறிவியல் பட்டவகுப்பில் வேதியியலைத் தமிழில் பயிலும் மாணாக்கருக்குரிய முழுமையான பாடநூலாக இந்நூல் விளங்க வேண்டும் என்ற நோக்குடன் இதனைத் தயாரித்துள்ளோம். கருத்துச்செறிவு நிரம்பியதாக எளிய தமிழ் நடையில் பாடங்கள் எழுதப்பட்டுள்ளன. வேதியியல் வல்லுநர்கள் எழுதிய பல ஆங்கில நூல்கள் இதற்காக ஒப்பு நோக்கப்பட்டன.

இந்நூலின் கையெழுத்துப் படியை முழுமையாக படித்துத் திருத்தங்கள் செய்துதவிய பேராசிரியர் ருத்ர. துளசிதாஸ் அவர்களுக்கு எங்களது மனமார்ந்த நன்றி. நூலை அச்சுவடிவத்தில் வெளிக்கொணர உதவிய பல்கலைக்கழகப் பதிப்புத்துறைத் தலைவர் முனைவர் ம. திருமலை அவர்கட்கு நன்றி.

வேதிச்சமநிலை, வேதிவினைவேக இயல், வினைவேக மாற்றிகள், ஒளிவேதியியல், வெப்ப இயக்க இயல், மின்வேதியியல், மின் இயக்க விசை ஆகிய பாடங்கள், 'வேதிவினைகளும் ஆற்றலும்' என்ற தலைப்பில் எழுதப்பட்டுள்ள இயற்பு வேதியியல் பாடநூல்-இரண்டாம் தொகுதியில் இடம் பெற்றுள்ளன. தமிழ் நாட்டிலுள்ள அனைத்துப் பல்கலைக் கழகங்களின் பாடத்திட்டத்திற்கும் ஏற்புடையதாக அமையும் வகையில் இந்நூல் உருவாக்கப்பட்டுள்ளது.

சுதா சௌந்திரபாண்டியன்
டி. ஆர். விசாலாட்சி

பொருளடக்கம்

		பக்கம்
1. பன்னாட்டு அலகு முறை	-	1
2. அணு அமைப்பு	-	15
3. அணுக்கரு வேதியியல்	-	97
4. கதிரியக்கம்	-	127
5. வேதிப்பிணைப்பு	-	231
6. வாயுநிலை: சீர்மை வாயுக்கள்	-	319
7. வாயுநிலை: இயல்பு வாயுக்கள்	-	401
8. திரவ நிலை	-	489
9. திரவப்படிகங்கள்	-	553
10. திண்மநிலை	-	561
11. கூழ்ம நிலை	-	649
12. பரப்பு ஊன்றுகை	-	732
13. பேரளவு மூலக்கூறுகள்	-	771
14. நிலைமை விதி	-	787
15. பங்கீட்டு விதி	-	874
16. கரைசல்கள்	-	910
17. நீர்த்த கரைசல்களும் தொகைசார் பண்புகளும்	-	966

நூல் தயாரிப்புத் திட்ட ஒருங்கிணைப்பாளர்

முனைவர் ச. சிவசுப்பிரமணியன்
தலைவர், வேதியியல் துறை
மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்
மதுரை - 21.

1. பன்னாட்டு அலகு முறைகள்
Syst'eme Internationale Units

இயற்பு வேதியியலைப் பயிலும் போது, நாம் எண்ணற்ற இயற்பு அளவுகளைப் பயன்படுத்துகிறோம். இயற்பு அளவுகளின் குறியீடுகள் (Symbols) அலகுகள் ஆகியவற்றைப் பயன்படுத்த ஓர் உலகளாவிய பொதுமுறை தேவைப்படுகிறது. இதன் பொருட்டு, அனைத்து நாட்டு எடை மற்றும் அளவுகள் நிறுவனம் (International Bureau of Weights and Measures') 1960-ம் ஆண்டு 'பன்னாட்டு அலகு முறை'யை (S.I. Units பிரெஞ்சு மொழியின் இதன் விரிவாக்கம் Syst'eme Internationale) உருவாக்கியது. இது மெட்ரிக் முறையின் திருத்தப்பட்ட, மற்றும் விரிவுபடுத்தப்பட்ட முறையாகும். இந்த அலகு முறை இப்போது எல்லா நாடுகளிலும் பின்பற்றப்படுகிறது.

இயற்பு அளவுகளும், வரைவிலக்கணங்களும்

ஒவ்வொரு இயற்பு அளவிற்கும் தனித்தனியான வரைவிலக்கணம் உள்ளது. அந்த வரைவிலக்கணம் செயற்பாட்டிற்குரியதாய் இருக்க வேண்டும். அதாவது, அதை அளவிடுவதற்கு ஒரு செய்முறை இருக்க வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, நீளத்தை மீட்டர் கோல் அல்லது குச்சி மூலம் அளக்கலாம்; நிறையைத் தராசு கொண்டு அளக்கலாம். எனவே நீளம், நிறை போன்றவை இயற்பு அளவுகள் எனப்படும்.

எண்ணற்ற இயற்பு அளவுகள் இருந்தாலும், பன்னாட்டு அலகு முறையை வகுத்த மாநாடு, ஏழு அடிப்படை அலகுகளைக் கொண்டு பன்னாட்டு அலகு முறையை அறிமுகப்படுத்தியது. மேலும், ஒவ்வொரு இயற்பு அளவையும், ஒவ்வொரு "அலகு" என்னும் அடிப்படைக் குறியீட்டின் மூலம் வெளிப்படுத்த முடியும். எடுத்துக்காட்டாக, பன்னாட்டு அலகு முறைப்படி, நீளத்தின் அலகு மீட்டர், நிறையின் அலகு கிலோ கிராம் ஆகும். இவ்வாறாக,

ஏழு அடிப்படை இயற்பு அளவுகளுக்கும் ஏழு அடிப்படை அலகுகள் உண்டு. இவை ஒவ்வொன்றும் ஒன்றையொன்று சாராத தனித் தன்மை உடையவை; அதாவது, இவற்றை கணிதச்சேர்க்கை முறைகளால் ஒன்றிலிருந்து ஒன்றை வருவிக்க இயலாது. இந்த ஏழு இயற்பு அலகுகளும், அவற்றின் குறியீடுகளும், அலகுகளின் பெயர்களும் கீழ்க்காணும் அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன.

எண்	இயற்பியல் அளவு	அளவிற்கான குறியீடு	பன்னாட்டு அலகின் பெயர்	அளவிற்கான அலகு
1.	நீளம்	l	மீட்டர்	m (மீ)
2.	நிறை	m	கிலோகிராம்	kg. (கி.கி.)
3.	நேரம்	t	விநாடி	s (நொடி)
4.	மின்னோட்டம்	I	ஆம்பியர்	A
5.	வெப்பநிலை	T	கெல்வின்	K
6.	பொருளின் அளவு	n	மோல்	n
7.	ஒளிச் செறிவு	Iv	காண்டெலா	Cd.

பன்னாட்டு அலகு முறையின் மற்ற எல்லா இயற்பு அளவுகளும் இந்த அடிப்படை அலகுகளிலிருந்து வருவிக்கப்படுகின்றன. இவ்வாறு வருவிக்கப்பட்டவை, வருவிக்கப்பட்ட அலகுகள் அல்லது சார்பு அலகுகள் எனப்படுகின்றன.

சில இயற்பு அளவுகளுக்கான வருவிக்கப்பட்ட அலகுகள்

எண்	இயற்பு அளவுகள்	அலகு	அலகிற்கான குறியீடு
1.	பரப்பளவு	சதுர மீட்டர்	m^2
2.	கன அளவு	கன மீட்டர்	m^3
3.	அடர்த்தி	கிலோகிராம் கன மீட்டர்$^{-1}$	$Kg\ m^{-3}$
4.	திசைவேகம்	மீட்டர் நொடி$^{-1}$	ms^{-1}
5.	முடுக்கம்	மீட்டர் நொடி$^{-1}$ நொடி$^{-1}$	ms^{-2}
6.	விசை	நியூட்டன்*	$N=Kg\ ms^{-2}$
7.	அழுத்தம்	பாஸ்கல் (நியூட்டன் சதுர மீட்டர்$^{-1}$)	$Pa=Nm^{-2}= kgm^{-1}s^{-2}$
8.	வேலை, ஆற்றல், வெப்பம்	ஜூல்* *	$J=Nm=Kgm^2\ s^{-2}$
9.	அதிர்வெண்	ஹெர்ட்ஸ்	$Hz = s^{-1}$
10.	மின் சுமை	கூலும்	$C = As$
11.	மின்னழுத்த வேறுபாடு	வோல்ட்	$V=Kgm^2\ S^{-3}\ A^{-1} =JA^{-1}\ S^{-3} = JC^{-1}$
12.	மின்தடை	ஓம்	$\Omega = VA^{-1}$
13.	மின் கடத்துதிறன்	ஓம்$^{-1}$	$\Omega^{-1} = AV^{1}$

*** நியூட்டன்**

நியூட்டன் என்பது ஒரு கிலோகிராம் நிறைக்கு *1* ms^{-2} முடுக்கம் தரும் விசை.

அதாவது $f = ma = (1\ Kg)(1ms^{-2}) = 1\ Kg\ ms^{-2} = IN$

*** * ஜூல்**

ஜூல் என்பது ஒரு நியூட்டன் விசையைப் பயன்படுத்தி ஒரு மீட்டர் தூரத்திற்கு இடம் பெயரும்போது செய்யப்படும் வேலையின் அளவு. அதாவது, $W = fd = (IN)(1\ m) = Nm = (1\ Kg\ ms^{-2})(1\ m) = 1\ Kg\ m^2 s^{-2} = 1J$.

வரைவிலக்கணங்கள்

ஒவ்வோர் இயற்பு அளவிற்கும் ஓர் அலகு உண்டு. இயற்பு அளவுகளை அளவிடப் பயன்படுத்துவதற்குத் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட அலகு அல்லது அடிப்படைத் திட்ட அளவு கீழ்க்கண்டவாறு அமைய வேண்டும்.

i. மீண்டும் பெறக்கூடிய மதிப்பாகவும்

ii. மாறும் இயல்பற்றதாகவும்

iii. திட்ப அளவீடுகளுக்குப் பயன்படுத்தக் கூடியதாகவும் இருக்க வேண்டும்.

ஏழு அடிப்படை இயற்பு அளவுகளுக்கும் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட அடிப்படைத் திட்ட அளவு பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படுகின்றன.

1. மீட்டர் (நீளத்தின் அலகு)

ஒரு மீட்டர் என்பது வெற்றிடத்தில் கிரிப்டான் - 86ன் நிற நிரலில் ஆரஞ்சு - சிவப்பு நிறக் கோட்டின் 1,650,763.73 அலை நீளங்களுக்குச் சமமாகும்.

2. கிலோ கிராம் (நிறையின் அலகு)

பாரீசிலுள்ள International Bureau of Weights and Measuresல் வைக்கப்பட்டுள்ள, ஒரு பிளாட்டினம் இரிடியம் உலோகக் கலவையால் செய்யப்பட்ட ஓர் உருளையின் நிறையே ஒரு கிலோ கிராமுக்குச் சமமாகும்.

3. வினாடி (நேரத்தின் அலகு)

ஒரு நிலைமாற்றத்தின் போது உண்டாகும் சீசியம் - 133 அணுவின் கதிர்வீச்சின் 9,192,631,770 சுற்றுகள் நிகழும் காலப்பொழுது ஒரு வினாடிக்குச் சமமாகும்.

4. ஆம்பியர் (மின்னோட்டத்தின் அலகு)

புறக்கணிக்கத்தக்க அளவு வட்டக் குறுக்கு வெட்டுப் பரப்பளவு கொண்ட இரு மிக நீளமான இணை மின் கம்பிகளுக்கு இடையே 2×10^{-7} நியூட்டன்/மீட்டர் அளவுடைய விசையை ஏற்படுத்தும் வகையில் ஒவ்வொரு கம்பியிலும் உள்ள மின்னோட்டத்தின் அளவு ஒரு ஆம்பியருக்குச் சமமாகும்.

5. கெல்வின் (வெப்பநிலையின் அலகு)

திரவ நீர், நீராவி, பனிக்கட்டி ஆகிய மூன்றும் சமநிலையில் இருக்கும் மும்மைப் புள்ளியின் வெப்ப இயக்க வெப்பநிலையின் $\left[\frac{1}{273.16}\right]$ ஒரு கெல்வின் எனப்படும்.

6. மோல் (பொருளின் அளவின் அலகு)

0.012 கிலோகிராம் கார்பன் - 12ல் உள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமான எண்ணிக்கையில் அடிப்படை உட்பொருளைக் கொண்ட பொருளின் அளவு ஒரு மோலுக்குச் சமம்.

7. காண்டெலா (ஒளிச் செறிவின் அலகு)

101325 நியூட்டன் / மீட்டர்^{2} அழுத்த நிலையிலும், உருகிய பிளாட்டினத்தின் உறைநிலையான 2045K வெப்பநிலையிலும், $\frac{1}{600,000}$ ஒரு கரும் பொருளின் சதுர மீட்டர் பரப்பின் செங்குத்துத் திசையில் வெளிப்படும் ஒளியின் செறிவு ஒரு காண்டெலா எனப்படும்.

பொருளின் அளவு

வேதிவினைகளில் வினைபடும் பொருட்கள், விளைபொருட்கள் ஆகியவற்றின் பெயர்களை மட்டுமல்லாது அவற்றின் சரியான அளவுகளையும் அறிந்து கொள்வது இன்றியமையாததாகும். வேதிப் பொருளின் அளவை வெளிப்படுத்தப் பயன்படுத்தப்படும் S.I. அலகு 'மோல்' என்பதாகும்.

0.012 கி.கி. கார்பன் -12ல் உள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமான எண்ணிக்கையில் அடிப்படை உட்பொருட்களைக் கொண்ட பொருளின் அளவு ஒரு மோல் எனப்படும். ஒரு மோல் அளவுள்ள பொருளிலுள்ள அடிப்படை உட்பொருட்களின் எண்ணிக்கை 6.022×10^{23} என்று ஆய்வுகளின் மூலம் கண்டறியப்பட்டது. இது அவோகாட்ரோ எண் N என்று அழைக்கப்படும் இதன்படி, ஒரு மோல் என்பது அவோகாட்ரோ எண்ணிக்கையில் (6.022×10^{23}) அடிப்படை உட்பொருட்களை உடைய பொருளின் அளவு எனப்படும்.

அடிப்படை உட்பொருள் என்பது அணு, மூலக்கூறு, அயனி, எலெக்ட்ரான், ஃபோட்டான் ஆகியவற்றுள் ஏதேனும் ஒன்றாகும். ஒரு மோல் ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் என்பது 6.022×10^{23} ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் எனப்படும். ஒரு மோல் ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறுகள் = 6.022×10^{23} ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறுகள். ஒரு மோல்

$Na_2CO_3 = 6.022 \times 10^{23} Na_2CO_3$ துகள்கள் ஒரு மோல் எலெக்ட்ரான் $= 6.022 \times 10^{23}$ எலெக்ட்ரான்கள்.

மேலும், அவோகாட்ரோ எண்ணிக்கையுள்ள துகள்களை உடைய பொருளின் நிறை, அது அணு நிலையில் இருப்பின் கிராம் அணு நிறைக்கும், அது மூலக்கூறு நிலையில் இருப்பின், கிராம் மூலக்கூறு நிறைக்கும் சமமாகும். இதன்படி, அணுநிலையிலுள்ள பொருளுக்கு அதன் கிராம் அணு நிறையும், மூலக்கூறு நிலையிலுள்ள பொருளுக்கு அதன் கிராம் மூலக்கூறு நிறையும் ஒரு மோல் எனப்படும்.

ஒரு மோல் ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் = 16 கி. ஆக்ஸிஜன்
ஒரு மோல் ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறுகள் = 32 கி. ஆக்ஸிஜன்

ஒரு மோல் $Na_2CO_3 = (2 \times 23 + 12 + 3 \times 16)$ 106 கி Na_2CO_3

இவ்வாறாக, கிராம் அணுநிறை அல்லது கிராம் மூலக்கூறு நிறை என்பது ஒரு மோல் பொருளின் நிறையாகும். இது மோலார் நிறை எனப்படும்.

மோல் என்பதன் வரைவிலக்கணம் 12 கிராம் கார்பன் - 12ஐ அடிப்படையாகக் கொண்டது (12 கிலோகிராம் கார்பன் - 12ஐ அல்ல). எனவே மோலார் நிறையின் SI அலகு கிராம். மோல்$^{-1}$ ஆகும்.

துணை அலகுகள் (Subsidiary units)

எல்லா அலகுகளும் அடிப்படை அலகுகளின் பெருக்கற்பலன்களாகவோ பின்னங்களாகவோ இருக்க வேண்டும். பன்னாட்டு அலகு முறையானது பயன்பாட்டுக்கு என்பது அலகின் பெருக்கற்பலன்கள் $10^3, 10^6, 10^9$ என்றும், பின்னங்கள் $10^{-3}, 10^{-6}, 10^{-9}$ என்றும் இருக்கவேண்டுமெனப் பரிந்துரைக்கிறது. அதாவது பத்தின் அடுக்குகள் (Powers) மூன்றின் மடங்குகளாக இருக்க

வேண்டும். இந்த பின்னங்கள் அல்லது மடங்குகள் சில முன்னிணைப்புகளுடன் குறிப்பிடப்படுகின்றன.

முன்னிணைப்பு	குறியீடு	பெருக்கல் கூறு	எடுத்துக்காட்டு
டெசி (deci)	d	10^{-1}	1 டெசி மீட்டர் (dm) = 10^{-1} m = 0.1 m
சென்டி (centi)	c	10^{-2}	1 சென்டி மீட்டர் (cm) = 10^{-2} m = 0.01 m
மில்லி (milli)	m	10^{-3}	1 மில்லி மீட்டர் (mm) = 10^{-3}m = 0.001 m
மைக்ரோ (micro)	μ	10^{-6}	1 மைக்ரோ மீட்டர் (μm) = 10^{-4} m
நானோ (nano)	n	10^{-9}	1 நானோ மீட்டர் (nm) - 10^{-9} m
பைக்கோ (pico)	p	10^{-12}	1 பைக்கோ மீட்டர் (pm) = 10^{-12} m
ஃபெம்டோ (femto)	f	10^{-15}	1 ஃபெம்டோ மீட்டர் (fm) = 10^{-15} m
டெக்கா (deka)	da	10^{1}	1 டெக்கா மீட்டர் (dam) = 10^{1} m = 10 m
கிலோ (kilo)	k	10^{3}	1 கிலோ மீட்டர் (km) = 10^{3} m = 1000 m
மெகா (mega)	M	10^{6}	1 மெகா மீட்டர் (Mm) = 10^{6} m
கிகா (giga)	G	10^{9}	1 கிகா மீட்டர் (Gm) = 10^{9} m
டெரா (Tera)	T	10^{12}	1 டெரா மீட்டர் (Tm) = 10^{12} m

கனஅளவு என்பது லிட்டர் என்ற அலகில் குறிக்கப்படுகிறது. SI அலகில்

1 லிட்டர் (1L) = $1\ dm^3$

1 மில்லி லிட்டர் (1ml) = $1\ cm^3$

1901 முதல் 1964 வரை 4^0c வெப்பநிலையில் 1 கிலோகிராம் நீரின் கனஅளவே ஒரு லிட்டர் என வரையறுக்கப்பட்டது. அக்காலகட்டத்தில் 1 மில்லி லிட்டர் என்ற அளவு ஒரு

கனசென்டிமீட்டரை விடச் சற்றுக் கூடுதலாகக் கணக்கிடப்பட்டது. 1964 முதல் 1000 கன சென்டி மீட்டர் நீரின் கனஅளவே ஒரு லிட்டர் என்று முடிவாக வரையறுக்கப்பட்டது.

மேலும், அலகுகளைப் பெருக்கும்போதும் வகுக்கும்போதும் அவற்றின் பலன்களின் அலகுகளையும் நேர் அடுக்குகளாகவோ, எதிர் அடுக்குகளாகவோ குறிக்கலாம்.

எடுத்துக்காட்டாக,

1. திசைவேகம் = $\frac{\text{தூரம்}}{\text{நேரம்}} = \frac{m}{s} = ms^{-1}$

2. முடுக்கம் = $\frac{\text{திசைவேகம்}}{\text{நேரம்}} = \frac{ms^{-1}}{s} = ms^{-2}$

3. விசை = நிறை x முடுக்கம் = $kg\ ms^{-2} = N$

4. அழுத்தம் = $\frac{\text{விசை}}{\text{பரப்பளவு}} = \frac{kg\ ms^{-2}}{m^2} = kg\ m^{-1}\ s^{-2} = \frac{N}{m^2} = Nm^{-2}$

அடுக்குகளை எழுதுமிடத்தில் அவற்றுக்குப் பதிலாக சாய்கோடுகளைப் பயன்படுத்தலாம். அதன்படி திசைவேகத்தின் அல்கு m / s ஆகும். ஆனால் ஒரே அலகில் அடுத்தடுத்து இரு சாய்கோடுகளைப் பயன்படுத்தக்கூடாது. இவ்வாறாக, அழுத்தத்தின் அலகை $kg / m / s^2$ என்றெழுதுவது தவறு; kg / ms^2 என்றெழுதலாம்.

அழுத்தம்: நியூட்டனின் சமன்பாட்டின்படி, விசை

F = ma

m = பொருளின் நிறை

a = F என்னும் விசையால் பொருளுக்கு ஊட்டப்படும் முடுக்கம்

எனவே விசையின் உரு அளவைகள் (dimensions)

$$F = MLT^{-2}$$

SI அலகின்படி, $F = kg\,ms^{-2}$ (இது நியூட்டன் என்றழைக்கப்படும்)

$$\text{அழுத்தம்} = \frac{\text{விசை}}{\text{பரப்பளவு}}$$

அழுத்தத்தின் உரு அளவைகள்

$$= \frac{MLT^{-2}}{L^2} = ML^{-1}T^{-2}$$

SI அலகின்படி, அழுத்தம் = $kg\,m^{-1}\,s^{-2}$ அல்லது Nm^{-2}

1 Nm^{-2} என்பது ஒரு பாஸ்கல் (Pa) எனப்படும்.

அதாவது, 1 Pa = Nm^{-2}

மேலும், 1 திட்ட வளிமண்டலம் (Standard atmosphere) = 101,325 Pa = 101.325 KPa (Kilo Pascals) இது நியம நிலை அழுத்தமாகும்.

அதாவது, 1kpa = 9.87×10^{-3} வளிமண்டலங்கள்

அல்லது 1 வளிமண்டலம் (ஏறத்தாழ) = 10^6 Pa
= 100k Pa

1 UPAC பரிந்துரையின்படி, நியமநிலை அழுத்தம் 1 பார் (bar) ஆகும்.

1 பார் = 10^5 Nm^{-2} = 10^5 பாஸ்கல்கள்

உரு அளவைகளின் ஆய்வு (Dimensional analysis)

வெவ்வேறு இயற்பு அளவுகளுக்கு இடையே உள்ள தொடர்பை உணர்த்தும்படியான ஒரு சமன்பாடு வருவிக்கப்படும்போது, முதலில் அதன் வலப்புறத்திலுள்ள அளவுகளின் உரு அளவைகளும் இடப்புறத்திலுள்ள அளவுகளின் உரு அளவைகளும் சமமாக உள்ளனவா எனப் பார்க்க வேண்டும். இதுவே உரு அளவைகளின் ஆய்வு எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டாக வாயுக்களின் இயக்கச் சமன்பாடு,

$$PV = 1/3\ Nmu^2$$

P = அழுத்தம்
V = கனஅளவு
m = மூலக்கூறின் நிறை
N = மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை
u = சராசரி திசைவேக வர்க்கமூலம்
m x N = M (வாயுவின் மொத்த நிறை)

$$\therefore PV = 1/3\ Mu^2$$

சமன்பாட்டின் உரு அளவைகளை எழுதும்போது,

$$(ML^{-1}T^{-2})\ (L^3) = (M)\ (LT^{-1})^2$$

$$ML^2\ T^{-2} = ML^2\ T^{-2}$$

எனவே, இச்சமன்பாடு உரு அளவைகளின் அடிப்படையில் சரியானதே. ஆனால் இவ்வாய்வின் மூலம் கீழ்க்கண்ட விவரங்களை அறிய முடியாது.

i. சமன்பாட்டில் வரும் மாறிலிகள் சரியானவையா?

ii. சமன்பாட்டை உண்மையிலேயே பயனுறு விதத்தில் செயல்படுத்த முடியுமா?

என்பவை சமன்பாட்டின் மூலம் புலனாகவில்லை.

சமன்பாட்டில் மடக்கைகளும் அடுக்குக்குறி(exponent)களும் இடம்பெற்றால் இந்த ஆய்வு முறையைப் பயன்படுத்த முடியாது.

சில மாற்றக் கூறுகள் (Conversion factors)

1 A^0 = 10^{-10} m.

1 amu = 1.66053×10^{-27} kg.

t^0c = t + 273.16 k

$\simeq$ t + 273 k

1 litre = 10^{-3} m^3 = $1dm^3$

1 dyne = 10^{-5} N

1 atm = 760 mm அல்லது torr
= 101, 325 Pa அல்லது Nm^{-2}
= 1.013×10^6 dynes / cm^2

1 bar = 10^5 Nm^{-2} = 10^5 Pa.

1mm, 1 torr = 133.322 Pa அல்லது Nm^{-2}

1 calorie = 4.184 J

1 erg = 10^{-7} J

1 eV = 1.6022×10^{-19} J

சில இயற்பு மற்றும் வேதி மாறிலிகளின் மதிப்புகள்

அளவு	குறியீடு	CGS அலகில் மதிப்பு	SI அலகில் மதிப்பு
1.வெற்றிடத்தில் ஒளியின் திசை வேகம்	C	2.997925×10^{10} cm/sec $\simeq 3 \times 10^{10}$ cm / sec	2.997925×10^{8} ms^{-1} $\simeq 3 \times 10^{8}$ ms^{-1}
2. பிளாங்க் மாறிலி	h	6.6262×10^{-27} erg.sec $\simeq 6.62 \times 10^{-27}$ erg. sec	6.6262×10^{-32} Js $\simeq 6.62 \times 10^{-32}$ Js
3. அவோகாட்ரோ எண்	N_0 அல்லது N	6.022169×10^{23} $mole^{-1}$ $\simeq 6.022 \times 10^{23}$ $mole^{-1}$	6.022169×10^{23} mol^{-1} $\simeq 6.022 \times 10^{23}$ mol^{-1}
4. வாயு மாறிலி	R	0.082053 lit atm K^{-1} $mole^{-1}$ 0.0821 lit atm K^{-1} $mole^{-1}$ அல்லது 8.3144×10^{7} ergs K^{-1} $mole^{-1}$ $\simeq 8.314 \times 10^{7}$ ergs K^{-1} $mole^{-1}$	8.3144 JK^{-1} mol^{-1} $\simeq 8.314$ JK^{-1} mol^{-1}
5. மோலார் கனஅளவு	V	22.414 litres $\simeq$ 22.4 litres	0.022414 m^3 $\simeq 0.0224$ m^3
6. ஃபாரடே மாறிலி	F	96487 கூலூம்/சமானம் $\simeq$ 96500 கூலூம்/சமானம்	96487 c $mole^{-1}$ $\simeq$ 96500 c $mole^{-1}$
7. எலெக்ட்ரான் மின் சுமை	e	1.6022×10^{-19} கூலூம்கள்	$.6022 \times 10^{-19}$ c

அளவு	குறியீடு	CGS அலகில் மதிப்பு	SI அலகில் மதிப்பு
8. எலெக்ட்ரான் நிறை	m_e	9.109558×10^{-28} g $\simeq 9.11 \times 10^{-28}$ g	9.109558×10^{-31} kg $\simeq 9.11 \times 10^{-31}$ kg
9. புரோட்டான் நிறை	m_p	1.672614×10^{-24} g $\simeq 1.67 \times 10^{-24}$ g	1.672614×10^{-27} kg $\simeq 1.67 \times 10^{-27}$ kg
10. நியூட்ரானின் நிறை	m_n	1.67492×10^{-24} g $\simeq 1.67 \times 10^{-24}$ g	1.67492×10^{-27} kg $\simeq 1.67 \times 10^{-27}$ kg
11. போல்ட்ஸ்மன் மாறிலி	k	1.3806×10^{-16} erg K^{-1}	1.3806×10^{-23} JK^{-1}
12. போர் ஆரம் (Bohr radius)	a_o	$0.529 A^0$	5.29×10^{-11} m

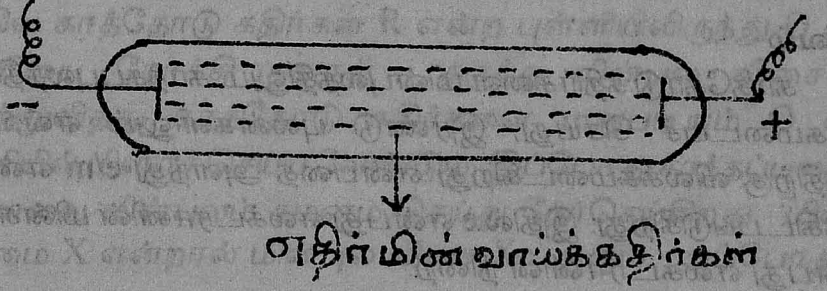
திருமதி. சுதா சௌந்திர பாண்டியன்

2. அணுவின் அமைப்பு
(Atomic Structure)

டால்டனின் அணுக் கொள்கையின் அடிப்படையில் அணு என்பது தனிமத்தின் தன்மையைக் கொண்ட, மேலும் பகுக்கப்பட முடியாத மிக நுண்ணிய துகள் எனக் கருதப்பட்டது. இவருடைய கொள்கை மூலம் வேதிப்பிணைப்பு பற்றி அறிய முடிந்தது. வாயுவின் வழியாக மிகக் குறைந்த அழுத்த நிலையில் மின்சாரத்தைச் செலுத்தும்போது அணுவிலிருந்து நேர்மின் தன்மை மற்றும் எதிர்மின் தன்மை உடைய துகள்கள் வெளிவருவதாக அறியப்பட்டதிலிருந்தும் கதிரியக்கம் போன்ற ஆய்வுகளிலிருந்தும் அணுவை அதனினும் மிகச்சிறிய துகள்களாகப் பிரிக்க முடியும் எனப் பின்னர் அறியப்பட்டது.

தாம்ஸனின் மின்னிறக்கக் குழாய்ச் சோதனை

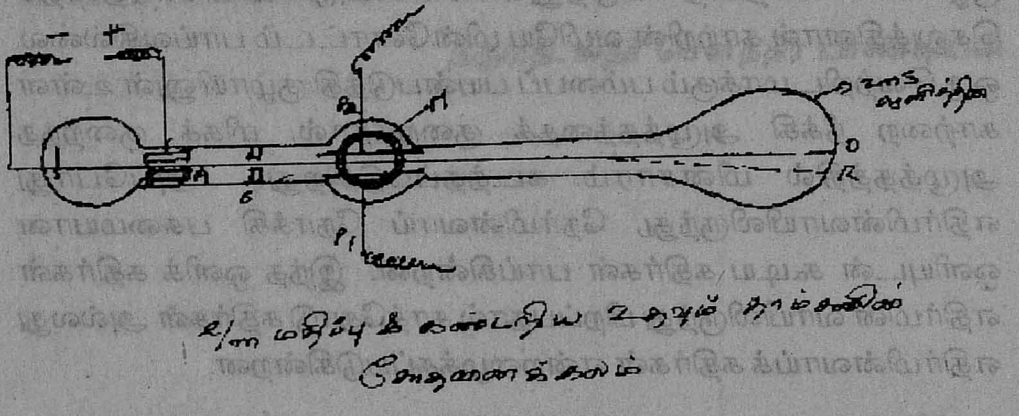
இரு மின்வாய்கள் பொருத்தப்பட்ட ஒரு கண்ணாடிக் குழாயில் காற்றை எடுத்துக் கொண்டு மின்சாரத்தைச் செலுத்தினால் காற்றின் வழியே மின்னோட்டம் பாய்வதில்லை. ஒரு வெற்றிடமாக்கும் பம்பைப் பயன்படுத்தி குழாயினுள் உள்ள காற்றை நீக்கி அழுத்தத்தைக் குறைத்தால், மிகக் குறைந்த அழுத்தத்தில் மின்சாரம் கடத்தப்படுகிறது. அப்போது எதிர்மின்வாயிலிருந்து, நேர்மின்வாய் நோக்கி பசுமையான ஒளியுடன் கூடிய கதிர்கள் பாய்கின்றன. இந்த ஒளிக் கதிர்கள் எதிர்மின் வாயிலிருந்து பிறப்பதால் காத்தோடு கதிர்கள் அல்லது எதிர்மின்வாய்க் கதிர்கள் என்றழைக்கப்படுகின்றன.



எதிர்மின்வாய்க் கதிர்களின் பண்புகள்

1) இக்கதிர்கள் நேர்கோட்டுப் பாதையில் செல்லுகின்றன.
2) இக்கதிர்கள் மின்புலத்திலும் காந்தப்புலத்திலும் நேர்மின் தகட்டை நோக்கி விலக்கமடைகின்றன. விலக்கமடையும் திசையிலிருந்து இவை எதிர் மின்சுமை உடையன என்பது புலனாகிறது.
3) இதனுடைய வேகம் ஒளியின் வேகத்தை ஒத்திருக்கிறது.
4) இவற்றின் பாதையில் பல்சக்கரத்தை வைத்தால் அது சுழல்கிறது. எனவே இவை துகள்களால் ஆனவை எனத் தெரிகிறது. இத்துகள்கள் எலக்ட்ரான்கள் என்றழைக்கப்படுகின்றன.
5) இத்துகள்களின் பண்புகள் எதிர்மின்வாயாகப் பயன்படும் உலோகத்தைப் பொருத்தோ, குழாயினுள் உள்ள வாயுவின் தன்மையைப் பொருத்தோ மாறுபடுவதில்லை. இச்சான்றுகள் எலக்ட்ரான்கள் என்பவை அனைத்துப் பொருட்களிலும் உள்ள அடிப்படைத் துகள்கள் என்பதை நிரூபிக்கின்றன.

தாம்சனின் சோதனை



e/m மதிப்பு கண்டறிய உதவும் தாம்சனின் சோதனைக் கலம்

தத்துவம்

காத்தோடு கதிர்களை மின்புலத்திலும், காந்தப்புலத்திலும் விலக்கமடையச் செய்து, இரண்டு புலன்களிலும் எவ்வளவு தூரத்திற்கு விலக்கமடைகிறது என்பதை அளந்து e/m என்பது கணக்கிடப்படுகிறது. இதில் e என்பது எலக்ட்ரானின் மின்சுமை; m என்பது எலக்ட்ரானின் நிறை.

மின்னிறக்கக் குழாயில் குறைந்த அழுத்தத்தில் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட வாயுவின் வழியாக மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தும்போது எதிர்மின்வாய்க் கதிர்கள் உண்டாகின்றன. இக்கதிர்கள் படத்தில் காட்டியுள்ளவாறு நேர்மின்வாய்த் தகடுகளைத் தொடர்ந்து சிறுபுழை (Slit) வழியாகச் செல்லும்போது மெல்லிய கற்றையாக மாற்றப்பட்டு, நேர்கோட்டில் சென்று ஒளிரும் திரையில் O என்ற புள்ளியில் பிரகாசமான தோற்றத்தை ஏற்படுத்துகின்றன. மின்காந்தத்தைப் (M) பயன்படுத்தி இக்கதிர்களைக் காந்தப் புலத்திற்குட்படுத்தினால் எலக்ட்ரான் கற்றை O விலிருந்து விலகி R என்ற புள்ளிக்கு நகர்கிறது. காந்தப் புலத்தின் வலிமை H எனவும், எலக்ட்ரான் நிறை m எனவும், எலக்ட்ரான் திசைவேகம் V எனவும் கொண்டால், ஒவ்வொரு எலக்ட்ரான் மீதும் செயல்படும் காந்தப் புலத்தின் மதிப்பு Hev ஆகும். இந்தக் காந்தப்புல விசையால் எலக்ட்ரான் 'r' ஆரமுள்ள வட்டப் பாதையில் செல்லுகிறது. இதனால் ஏற்படும் மைய விலக்கு விசை mv^2/r ஆகும். காந்தப்புலத்தின் விசை மைய விலக்கு விசைக்குச் சமமாக இருக்கும்.

$$Hev = \frac{mv^2}{r} \quad \ldots\ldots (1)$$

அல்லது $$\frac{e}{m} = \frac{V}{Hr} \quad \ldots\ldots (2)$$

காந்தப் புலம் இருக்கும் போதே, எலக்ட்ரான்கள் மின்புலத்திற்கும் உட்படுத்தப்படுகின்றன. மின்புலத்தின் திசை காந்தப் புலத்திற்கு எதிர்த் திசையிலிருக்குமாறு அமைக்கப்படுகிறது. எனவே காத்தோடு கதிர்கள் R என்ற புள்ளியிலிருந்து O என்ற புள்ளியை நோக்கி நகரும். தகுந்த மின்புல விசையைத் தோற்றுவித்து காத்தோடு கதிர்களை மறுபடியும் O என்ற புள்ளியில் மிளிரச் செய்ய வேண்டும். இப்போது காந்தப்புலத்தின் விளைவை மின்புலம் சமனம் செய்து நேர்செய்கிறது. மின்புல வலிமை X என்றால் மின்புல விசை Xe ஆகும். அப்போது

காந்தப்புல விசை = மின்புலவிசை

$$Hev = Xe$$

$$\text{அல்லது } V = \frac{X}{H} \quad \ldots\ldots (3)$$

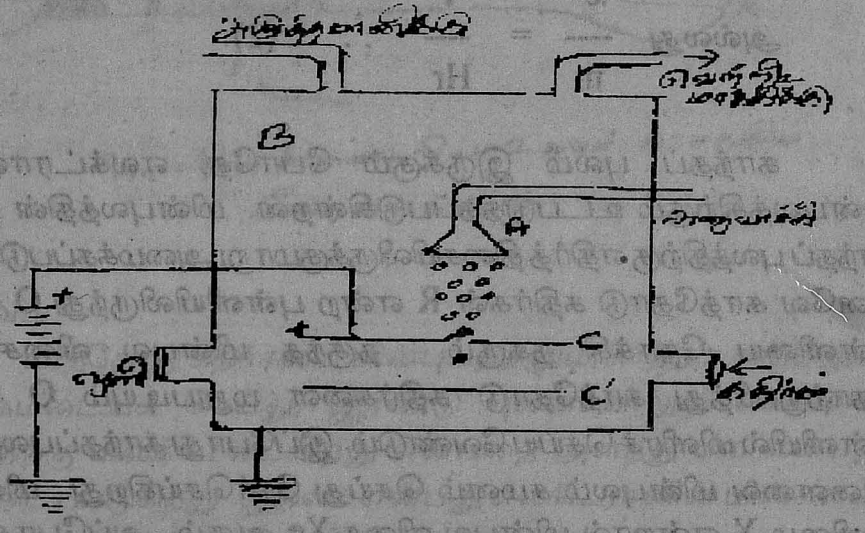
V-ன் மதிப்பைச் சமன்பாடு 2-ல் பிரதியிடும்போது

$$\frac{e}{m} = \frac{X}{H.Hr} = \frac{X}{H^2 r} \quad \ldots\ldots (4)$$

X, H, r ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் சோதனை மூலம் அறியப்படுகின்றன. எனவே e/m மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இதன் மதிப்பு 1.76×10^{11} கூலும் ஆகும். எல்லா வகையான வாயுக்களிலிருந்தும் கிடைக்கும் எலக்ட்ரானின் e/m மதிப்பு ஒரே அளவாக இருப்பதால், எல்லா அணுக்களிலும் அடிப்படைத் துகளாக இருப்பது எலக்ட்ரான் எனத் தெரிகிறது.

எலக்ட்ரானின் மின்சுமையைக் கண்டறிவதற்கான மில்லிக்கன் எண்ணெய்த்துளி ஆய்வு முறை

மில்லிக்கனின் எண்ணெய்த்துளி ஆய்வுமுறை மூலம் எலக்ட்ரானின் மின்சுமையை நிர்ணயிக்கலாம்.



மில்லிக்கன் ஆய்வில் பயன்பட்ட சாதனம் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது. B என்பது வெப்பநிலைக் காப்பான் ஆகும். B யில் நிரப்பப்பட்டுள்ள காற்றின் அழுத்தத்தை வெற்றிடப்பிஸ்டனால் குறைக்கவோ அதிகரிக்கவோ செய்யலாம். காற்றின் அழுத்தத்தை அளக்க இதனுடன் இந்த அறையின் அடிப்பாகத்தில் C, C' என்ற இரு மின்முனைகள் பொருத்தப் பட்டுள்ளன. அழுத்தமானிஒன்று பொருத்தப் பட்டுள்ளது. Cன் மையத்தில் ஒரு சிறிய துவாரம் காணப்படுகிறது. இருமின் முனைகளுக்கிடையே உள்ள பகுதி மின்வில்லின் உதவியால் பிரகாசமாக்கப்படுகிறது. மின் தண்டுகளின் இரு பக்கங்களிலும் உள்ள அறையின் சுவர்களில் இரு சன்னல்கள் பொருத்தப்பட்டுள்ளன. ஒரு பக்கச் சன்னலில் நகரும் நுண்ணோக்கியும் (Travelling Microscope) மறு பக்கச் சன்னலில் X -கதிர் செலுத்தும் அமைப்பும் வைக்கப்பட்டுள்ளன. A என்ற அணுவாக்கியின் உதவியினால் எளிதில் ஆவியாகாத எண்ணெய் மிக நுண்ணிய துகள்களாக உபகரணத்தில் தூவப்படுகிறது.

மின்புலம் இல்லாதபோது அணுவாக்கியிலிருந்து வரும் எண்ணெய்த் துளிகளில் ஒன்று C யிலுள்ள துவாரம் வழியாகச் சென்றதும், இத்துவாரம் அடைக்கப்படுகிறது. இந்த எண்ணெய்த்துளி புவிஈர்ப்பு விசை காரணமாகக் கீழ்நோக்கி நகர்கிறது. இந்தத் திசைவேகம் U_1 எனக் கொண்டால்

$$U_1 \alpha mg$$
$$U_1 = k mg \qquad \ldots . (1)$$

இங்கு m என்பது எண்ணெய்த்துளியின் நிறை g - புவியீர்ப்பு விசை, k - மாறிலி.

அறையிலுள்ள வாயு மூலக்கூறுகள் x கதிர்களைச் செலுத்துவதன் மூலம்அயனியாக்கப்படுகின்றன. இதனால் எண்ணெய்த் துளியில் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட எலக்ட்ரான்கள் ஒட்டிக் கொள்கின்றன. எனவே எண்ணெய்த்துளி

எதிர்மின்னேற்றம் பெறுகிறது. இப்போது 'x' திறனுள்ள மின்சாரம் மின்முனை வழியாகச் செலுத்தப்படுகிறது. எண்ணெய்த்துளியின் மின்சுமை e எனக் கொண்டால், இதன்மீது செயல்படும் மின்விசை xe ஆகும். மின் புலத்தின் விசை, புவியீர்ப்பு விசைக்கு எதிராக இருந்தால், எண்ணெத்துளியின் திசைவேகம் u_2 என்பதைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.

$$u_2 \quad \alpha \quad (xe - mg)$$

அல்லது $u_2 = K(xe - mg)$ ..... (2)

சமன்பாடு (1) ÷ (2),

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{K\ mg}{K(xe - mg)}$$

$$u_1(xe - mg) = u_2\, mg$$

$$u_1 \times e = (u_2 + u_1)\, mg$$

$$e = \frac{(u_1 + u_2)\, mg}{u_1\, x}$$

இச்சமன்பாட்டில் u_1, u_2 x, g ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் தெரியும். எண்ணெய்த்துளியின் நிறை m தெரிந்தால் e ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

எண்ணெய்த் துளியின் நிறை mஐக் கணக்கிடல்

எண்ணெய்த் துளி கோளவடிவம் கொண்டுள்ளதால் அதன் நிறை = பருமன் × அடர்த்தி

$$= \frac{4\ \pi r^3 d}{3}$$

$$\therefore mg = \frac{4}{3}\pi r^3 dg \quad \ldots\ldots (4)$$

ஸ்டோக்ஸ் விதிப்படி,

$$mg = 6\pi\eta u_1 r \quad \text{ஆகும்.} \ldots\ldots (5)$$

η - காற்றின் பாகு நிலைக் குணகம்
r - எண்ணெய்த் துளியின் ஆரம்

சமன்பாடு 5லிலுள்ள mgன் மதிப்பைச் சமன்பாடு 4-ல் பிரதியிட,

$$6\pi\eta u_1 r = \frac{4}{3}\pi r^3 dg$$

$$r^2 = \frac{9\eta u_1}{2dg} \quad \ldots (6)$$

எண்ணெய்த்துளியின் ஆரம் தெரிவதால் mன் மதிப்பைக் கண்டறியலாம். இம்முறை மூலம் கணக்கிடப்பட்ட எலக்ட்ரானின் மின்சுமை $4.774\ 4\times 10^{-10}$ e.s.u. ஆனால் இது ஒருமாறாதமதிப்பாகஇல்லை.சோதனைமூலம்கணக்கிடப்படும்மதிப்பு $4.774\ 4\times 10^{-10}$ e.s.u என்பதாக அல்லது அதன் முழு எண் பெருக்குத் தொகையாக இருக்கிறது. இதற்குக் காரணம் எண்ணெய்த் துளி ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட எலக்ரான்களைக் கவர்ந்து கொள்வதால் ஆகும்.

எனவே சோதனையில் கிடைக்கக்கூடிய மிகச் சிறிய அளவே எலக்ட்ரானின் மின்சுமையாகக் கருதப்படுகிறது.

எதிர்மின் சுமை உள்ள எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டிருப்பினும். அணுமின் சுமையற்றதாக இருக்கிறது. எனவே அணுவில் நேர்மின் சுமை உள்ள துகள்களும் இருக்க வேண்டும் என்பது புலனாகிறது. கோல்ட்ஸ்டீன் என்பவர் மின்னிறக்கக் குழாயில் துளைகளை உடைய எதிர்மின்வாய்களைப் பயன்படுத்திப் பல ஆய்வுகளைச் செய்தார். அப்போது நேர்மின் வாயிலிருந்து சில கதிர்கள் எதிர்மின்வாயை நோக்கிச் சென்றன. இந்தக் கதிர்கள் காத்தோடு துளைகளின் வழியாகச் செல்வதால் இவை கால்வாய் கதிர்கள் (canal rays) அல்லது நேர்மின்வாய்க் கதிர்கள் என்றழைக்கப்படுகின்றன.

நேர்மின்வாய்க் கதிர்களின் பண்புகள்

1. இவை நேர்கோட்டில் செல்கின்றன.

2. காற்றை அயனியாக்கும் திறன் இவற்றுக்கு உண்டு.

3. மெல்லிய உலோகத் தகடுகளை ஊடுருவிச் செல்லும் தன்மை வாய்ந்தவை

4. காந்தப் புலம், மின்புலம் ஆகியவற்றால் விலக்கமடையும். இவ்விலக்கம் காத்தோடு கதிர்களின் எதிர்த்திசையில் நிகழ்கிறது. எனவே இவை நேர்மின்னேற்றம் பெற்றவையாக இருத்தல் வேண்டும்.

5. இவற்றின் e/m விகிதம் மின்னிறக்கக் குழாயில் எடுத்துக் கொண்டுள்ள வாயுவின் தன்மையைப் பொறுத்து மாறுபடும்.

6. நேர்மின் கதிர்களின் e/m விகிதம், காத்தோடு கதிர்களின் விகிதத்தைவிட மிகவும் குறைவாக இருக்கும்.

7. மின்னிறக்கக் குழாயில் ஹைட்ரஜன் வாயுவை எடுத்துக் கொள்ளும் போது, பெறப்படும் நேர்மின்னேற்றம் பெற்ற துகளைப் புரோட்டான் என்கிறோம்.

நியூட்ரான்

பொலோனியத்திலிருந்து பிறக்கும் α கதிர்களைப் பயன்படுத்தி Be, Li போன்ற தனிமங்களைத் தாக்கும்போது இத்தனிமங்களிலிருந்து ஆற்றலும் ஊடுருவும் திறனும் மிகுந்த ஒருவிதக் கதிர்கள் தோன்றுகின்றன. இவை காந்தப் புலம், மின்புலம் ஆகியவற்றால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. ஜேம்ஸ் சாட்விக் என்பவர் இக்கதிர்கள் மின்சுமை இல்லாததும், புரோட்டானின் பொருண்மைக்குச் சமமான பொருண்மை உடையதும் ஆன துகள்கள் கொண்டவை எனக் கண்டறிந்தார். இத்துகள் நியூட்ரான்கள் எனப்பட்டன.

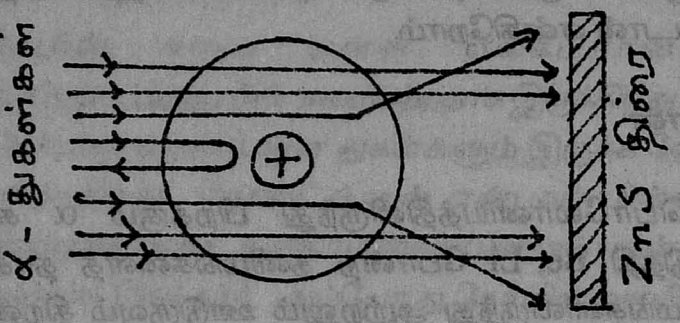
தாம்சன் விளக்கிய அணு அமைப்பு

தாம்சனின் விளக்கத்தின்படி, அணு என்பது எதிர்மின்சுமை பெற்ற எலக்ட்ரான்கள் பொதிந்த நேர்மின் சுமையுள்ள கோளமாகும். அணுவிலிருக்கும் எதிர்மின் சுமைக்கு ஏற்றவாறு அதனைச் சமன்செய்து நடுநிலைப்படுத்தும் பொருட்டு நேர்மின் சுமைகள் காணப்படுகின்றன.

சிதறல் ஆய்வுகள் மற்றும் அணுக்களை அயனிகளாக்கும் ஆய்வு முதலியவற்றைத் தாம்சனின் அணு அமைப்பு விளக்கவில்லை.

ரூதர் ஃபோர்டு அணுமாதிரி

ரூதர் ஃபோர்டு என்பவர் மிக மெல்லிய தங்கத் தகடு ஒன்றை ∝-கதிர்களைக் கொண்டு தாக்கினார். ∝ கதிர்கள் நேர்மின் தன்மை வாய்ந்தவை. இந்தச் சோதனையில் காணப்பட்ட விளைவுகளும் அதன் முடிவுகளும் பின்வருமாறு:



1. பெரும்பகுதியான α கதிர்கள் எவ்வித மாற்றமுமின்றி நேர்கோட்டில் செல்கின்றன. அணுவின் பெரும்பாலான பகுதி வெற்றிடமாக உள்ளது என இதிலிருந்து தெரிய வருகிறது.

2. சில கதிர்கள் 90° அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட கோணத்தில் விலக்கமடைகின்றன. எனவே அணுவின் மையத்தில் நேர்மின் தன்மை கொண்ட கனமான துகள் காணப்படுகிறது என்பது தெரிகிறது. இத்துகள் உள்ள இடம் உட்கரு என்றழைக்கப்படுகிறது.

3. 20,000-ல் ஒன்று என்ற விகிதத்தில் α கதிர்கள் தாம் சென்ற திசைக்கு எதிர்திசையில் திரும்பி விடுகின்றன. இதிலிருந்து உட்கருவின் பருமன் அணுவின் பருமனுடன் ஒப்பிடும்போது மிகச் சிறியதாக உள்ளது எனத் தெரிகிறது. அணுவின் ஆரம். 10^{-8} செமீ எனக் கொண்டால் உட்கருவின் பருமன் 10^{-13} செமீ ஆகும். இந்த அணு அமைப்பானது சூரியக் குடும்பத்துடன் (Solar system) ஒப்பிடப்படுகிறது. உட்கருவானது சூரியனுக்கும், சூரியனைச் சுற்றியிருக்கும் கோள்கள் எலக்ட்ரானுடனும் ஒப்பிடப்படுகின்றன. அதாவது இவ்வமைப்பில் உட்கருவைச் சுற்றி அமைந்த நிலையான வட்டப் பாதையில் எலக்ட்ரான்கள் சுழலுவதாகக் கருதப்படுகிறது.

ரூதர்ஃபோர்டு அணுமாதிரியின் குறைகள்

1. மின்னியக்கவியல் கொள்கையின்படி உட்கருவைச் சுற்றிச்

சுழலும் ஓர் எலக்ட்ரான் தொடர்ச்சியாக ஆற்றலை வெளிவிட வேண்டும். இப்படி ஆற்றலை இழப்பதால் வட்டப் பாதையின் ஆரம் குறைந்து கொண்டே வந்து இறுதியில் உட்கருவில் விழ வேண்டும். இதன்படி அணு நிலைப்புத் தன்மையைப் பெற்றிருக்க முடியாது.

2. ரூதர்ஃபோர்டு அணுமாதிரி, அணு நிறமாலையை விளக்கவில்லை.

மோஸ்லியின் சோதனை (Moseley's work on atomic number)

ராண்ட்ஜன் என்பவர் காத்தோடு கதிர்கள் உலோகங்களைத் தாக்கும்போது X கதிர்கள் வெளி வருகின்றன எனக் கண்டறிந்தார். X கதிர்கள் குறைந்த அலை நீளம் கொண்ட மின்காந்தக் கதிர்கள். இவை ஊடுருவும் தன்மை அதிகம் பெற்றவை.

மோஸ்லே வெவ்வேறு உலோகங்களை எதிர்கேத்தோடு (anti cathode) ஆகப் பயன்படுத்தி, அவற்றின்மீது காத்தோடு கதிர்களைச் செலுத்தியபோது வெவ்வேறு அலை நீளமுள்ள X கதிர்கள் வெளிப்படுவதைக் கண்டறிந்தார். இவ்வாறு வெவ்வேறு உலோகங்களால் உமிழப்படும் X கதிர்களைப் படிகப் பொருள் ஒன்றால் விளிம்பு வளைவு அடையச் செய்து புகைப்படத் தகட்டில் பதிவு செய்யலாம். இதனால் கிடைப்பது X-கதிர் நிறமாலை எனப்படுகிறது. இவ்வாறு கிடைத்த நிறமாலையில் பல வரிகள் காணப்பட்டன. K, L, M, N .... எனப்படும் இந்த வரிகள் சோதனையின்போது பயன்படுத்தப்பட்ட தனிமத்தைப் பொறுத்து அமைகிறது. X கதிர்களின் அதிர்வு எண்ணுக்கும், தனிமத்தின் அணு எண்ணுக்குமிடையே ஒரு தொடர்பு இருப்பதை மோஸ்லே கண்டறிந்தார்.

$\sqrt{\upsilon} = a\,(z-b)$

இங்கு υ = X கதிர்களின் அதிர்வெண்

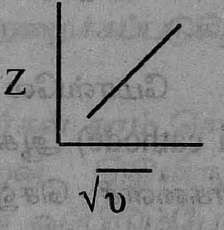
Z = தனிமத்தின் அணு எண்

a, b = மாறிலிகள்

அதிர்வெண்ணின் வர்க்க மூலத்திற்கும், தனிமங்களின் அணு எண்ணுக்குமிடையே வரைபடம் வரைந்தால் நேர்கோடு கிடைக்கிறது. அதிர்வெண்ணின் வர்க்க மூலத்திற்கும், அணு எடைக்குமிடையே வரைபடம் வரைந்தால் நேர்கோடு கிடைப்பதில்லை. இதிலிருந்து தனிமங்களின் அடிப்படைப் பண்புகள் அணு எண்ணைப் பெறுத்ததேயன்றி அணு எடையைப் பொறுத்தது அல்ல எனத் தெரிகிறது.

மோஸ்லே சோதனையின் முக்கியத்துவம்

1) ஒரு தனிமத்தின் அணு எண் என்பது உட்கருவிலுள்ள நேர் மின் சுமைகளின் எண்ணிக்கை அல்லது கருவிற்கு வெளியே உள்ள எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமாகும். இச் சோதனையின் பயனாக மெண்டலீஃப் ஆவர்த்தன விதி கீழ்க்கண்டவாறு திருத்தி அமைக்கப்பட்டது. "தனிமங்களின் இயல்பிய மற்றும் வேதிக் குணங்கள் அவற்றின் அணு எண்களுக்கேற்பத் திரும்பத் திரும்ப வருகின்றன.



2) அணு எண் கண்டுபிடிப்பு தனிம வரிசை அட்டவணையில் இருந்த சில முரண்பாடுகளைத் தீர்க்க உதவியது. எ.கா: கீழ்க்கண்ட இணைகளில் அணு எடை அதிகமான தனிமம் முதலிலும், அணு எடை குறைவான தனிமம் பின்னரும் வைக்கப்பட்டிருந்தன.

	Ar	K	Co	Ni	Te	I
அணு எடை	39.9	39.1	58.9	58.6	127.6	126.9
அணுஎண்	18	19	27	28	52	53

ஆனால் மோஸ்லேயின் சோதனைக்குப் பிறகு தனிமங்கள் அவற்றின் அணு எண் ஏறு வரிசையிலேயே அமைக்கப்பட்டதால் இந்த முரண்பாடுகள் சரிசெய்யப்பட்டன.

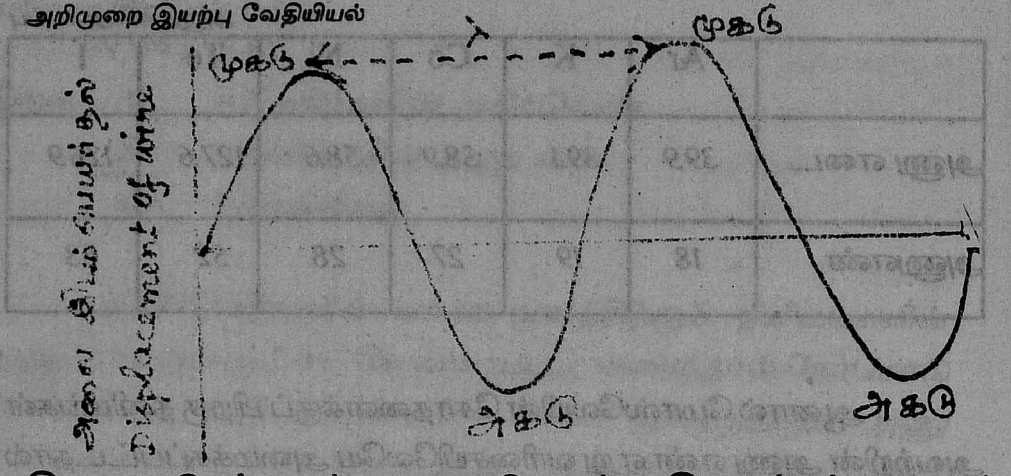
3) மோஸ்லேயின் சோதனைப்படி பல புதிய தனிமங்களின் அணு எண்கள் கண்டு பிடிக்கப்பட்டன.

4) இச்சோதனையிலிருந்து ஒரு தனிமத்தின் ஐசோடோப்புக்கள் யாவும், ஒரே அணு எண்ணைக் கொண்டவை என்றும், அவை எணு எடைகளால் வேறுபட்டாலும் ஒத்த குணமுடையவை என்றும் கண்டறியப்பட்டன.

மின்காந்தக் கதிர்வீச்சு

மின்சுமை கொண்ட மின்காந்தப் பொருள் புறவெளியில் சழலும்போது உமிழும் கதிர்வீச்சு மின் காந்தக் கதிர்வீச்சு எனப்படும். இந்தக் கதிர்வீச்சு ஊடுருவ எந்த ஊடகமும் தேவையில்லை. எலக்ட்ரான் உமிழும் கதிர்வீச்சு, X-கதிர், γ-கதிர், ஒளிக்கதிர் ஆகிய அனைத்தும் மின்காந்தக் கதிர்வீச்சு ஆகும். இக்கதிர் வீச்சு கீழ்க்கண்ட பண்பைப் பெற்றிருக்கிறது.

1. அலைநீளம் (Wave length)
2. திசை வேகம் (Velocity)
3. அதிர்வெண் (frequency)



இரு முகடுகள் அல்லது அகடுகளுக்கு இடைப்பட்ட தூரம் 'அலைநீளம்' ஆகும். இது λ எனக் குறிக்கப்படுகிறது. இதன் அலகு செமீ அல்லது மீட்டர் அல்லது A°

$1A° = 10^{-8}$ செ.மீ $= 10^{-10}$ மீ

திசைவேகம் 'C' (Velocity)

ஒரு வினாடியில் அலை நகரும் தூரம் திசைவேகம் எனப்படும் இது 'C' எனக் குறிக்கப்படுகிறது. இதன் அலகு செ.மீ/செகண்ட் அல்லது மீ/செகண்ட்

அதிர்வெண் (Frequency)

ஒரு செகண்ட் நேரத்தில் ஒரு குறிப்பிட்ட புள்ளியை அலை எத்தனை முறை கடந்து செல்கிறதோ, அந்த அலைகளின் எண்ணிக்கையே அதிர்வெண் ஆகும்.

C, ν, λ, ஆகியவற்றிற்கிடையே உள்ள தொடர்பு

$$\nu = \frac{C}{\lambda}$$

இச்சமன்பாட்டில் C ன் மதிப்பு 3×10^{10} செமீ/செகண்ட். எல்லா மின்காந்தக் கதிர்வீச்சும் ஒரே திசைவேகத்தைக் கொண்டிருக்கும். ஆனால் அவைகளின் λ, ν மதிப்புகள் வேறுபட்டுக் காணப்படும்.

அலைஎண் (Wave number) $\bar{\upsilon}$

அலை எண் என்பது அலை நீளத்தின் தலைகீழ் மதிப்பாகும்.

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} \text{ ஆனால் } \lambda = \frac{C}{\upsilon} \text{ ஃஃ } \upsilon = \frac{\upsilon}{C} \text{ அல்லது } \upsilon = C\,\bar{\upsilon}$$

ஒரு மீட்டரில் அமையும் அலை நீளங்களின் எண்ணிக்கை அலை எண் எனப்படும்.

ப்ளாங்கின் குவாண்டம் கொள்கை (Planck's Quantum theory)

உள்ளீடற்ற ஒரு கோளத்தின் புறப்பரப்பில் கருமை நிறம் பூசப்பட்ட ஒரு பொருளுக்குக் கரும்பொருள் என்று பெயர். கரும் பொருள் கதிர் வீச்சு ஆற்றலை முழுமையாக உறிஞ்சுவதன் மூலம் ஆற்றலை எளிதில் வெளிவிடக் கூடியது. மாக்ஸ் ப்ளாங்க் என்பவர் கரும் பொருள் கதிர்வீச்சைப் பற்றி ஆராய்ந்து குவாண்டம் கொள்கையை வெளியிட்டார். இதன்படி,

1. ஒரு பொருள் வெப்பம், ஒளி போன்ற ஆற்றலைத் தொடர்ச்சியாக உறிஞ்சுவதோ, உமிழ்வதோ இல்லை. மாறாகத் தொடர்ச்சியின்றி, சிறு சிறு துண்டுகளாக அல்லது ஆற்றல் கட்டுகளாக (bundles or Quanta) உமிழ்கிறது அல்லது உறிஞ்சுகிறது. இந்த ஆற்றல் கட்டுகள் ஒளித்துகள்கள் (Photons) அல்லது குவாண்டம்கள் என்றழைக்கப்படுகின்றன.

2. ஒரு ஃஃபோட்டானின் ஆற்றல் உமிழப்பட்ட கதிர்வீச்சின் அதிர்வெண்ணுடன் நேரடித் தொடர்புடையது. ஒரு குவாண்டம் ஆற்றல் $E = h\gamma$ ஆகும். இங்கு h பிளாங் மாறிலி $= 6.655 \times 10^{-27}$ எர்க். செகண்ட்

1 ஜூல் = 10^7 எர்க்

∴ h = $6.625\times10^{-27}/10^7$ ஜூல்.செகண்ட்

= 6.625×10^{-34} ஜூல்.செகண்ட்

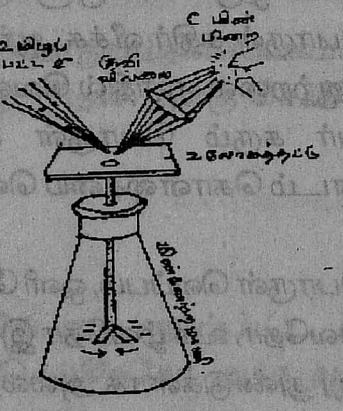
υ = உமிழப்படும் கதிரின் அதிர்வெண்

"ஒரு பொருள் ஆற்றலை hυ அல்லது அதன் முழு எண் பெருக்குத் தொகையிலேயே உறிஞ்சுகிறது அல்லது உமிழ்கிறது." இதுவே ப்ளாங்கின் குவாண்டம் கொள்கை ஆகும்.

ஒளிமின் விளைவை (photo electric effect) இக்கொள்கை நன்கு விளக்குகிறது. இந்த விளக்கமே இக்கொள்கைக்கான சிறந்த சான்றாகும்.

ஒளிமின் விளைவு (Photo electric effect)

ஓர் ஒளிக்கற்றை ஓர் உலோகப் பரப்பின் மீதுபடும்போது, பரப்பிலிருந்து எலக்ட்ரான்கள் வெளிவிடப்படுகின்றன. இவ்விதமான செயல் ஒளிமின் விளைவு எனப்படும். இதை ஹெர்ட்ஸ் என்பவர் கண்டுபிடித்தார். உலோகப் பரப்பிலிருந்து ஒளியின் தாக்குதலால் வெளிவிடப்படும் எலக்ட்ரான்கள் ஒளி எலக்ட்ரான்கள் (Photo-electrons) என்றழைக்கப்படுகின்றன.



ஒளி மின் விளைவு.

ஒரு தங்கத் தகட்டு இலை மின்மானி (Gold leaf electroscope) மீது ஓர் உலோகத்தகடு பொருத்தப்பட்டுள்ளது. கார்பன் பிறையிலிருந்து பெறப்படும் ஒளி, லென்ஸின் உதவியால்

உலோகப் பரப்பின் மீது குவிக்கப்படுகிறது. அச்சமயத்தில் எதிர்மின்னூட்டப் பட்ட தங்கத் தகடுகள் ஒன்றை ஒன்று மெதுவாக நெருங்குகின்றன. ஏனெனில் உலோகத் தகட்டில் படும் ஒளியின் தாக்குதலால் எலக்ட்ரான்கள் வெளிவிடப் படுகின்றன. எலக்ட்ரானை இழந்த உலோகத் தகடு நேர் மின்னேற்றத்தைப் பெற்று, தங்கத் தகட்டிலுள்ள எதிர் மின்னேற்றத்தை ஈர்க்கின்றது. மாறாகத், தங்கத் தகட்டில் நேர் மின்னேற்றம் இருப்பின் தகடுகள் பிரிந்தே இருக்கும். அது மட்டுமல்லாது, தகடுகளிலுள்ள நேர் மின்னேற்றத்தால் உலோகத் தகட்டிலிருந்து எலக்ட்ரான்கள் விடுபட முடியாது.

இச்சோதனை மூலம் கீழ்க்கண்டவை அறியப்படுகின்றன

i) ஒளிக் கற்றை உலோகத் தகட்டின் மீது பட்ட உடனேயே எலக்ட்ரான்கள் உமிழப்படுகின்றன.

ii) குறிப்பிட்ட உலோகப் பரப்பிலிருந்து எலக்ட்ரான்களை வெளியேற்ற, குறிப்பிட்ட அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட ஒளியைப் பயன்படுத்த வேண்டும். கட்புலனாகும் ஒளி பொட்டாசியத்தில் இருந்து மட்டுமே எலக்ட்ரான்களை வெளியேற்றும். புற ஊதாக் கதிரைப் பயன்படுத்தினால் சிங்க் தகட்டிலிருந்து எலக்ட்ரான் வெளிப்படும்.

iii) ஒளிமின் விளைவை உலோகத்தைச் சுற்றியுள்ள வாயு எந்த விதத்திலும் பாதிக்காது. வெற்றிடத்தில் கூட எலக்ட்ரான்கள் உமிழப்படும்.

iv) வெளியிடப்பட்ட ஃபோட்டோ எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை ஒளியின் செறிவுக்கு நேர்விகிதத்திலிருக்கும். எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை அது ஏற்படுத்தும் மின் செறிவின் மூலம் அறியப்படும்.

v) ஃபோட்டோ எலக்ட்ரான்களின் இயக்க ஆற்றல் உலோகத்தின் தன்மையையும், ஒளியின் அதிர்வெண்ணையும் சார்ந்தது; ஒளியின்

செறிவைச் சார்ந்ததல்ல. இவ்வியக்க ஆற்றல் ஒளியின் அதிர்வெண்ணுடன் நேர் விகிதத்திலிருக்கும்.

ஒளியின் அலைக்கொள்கை இதற்கு விளக்கம் தரவில்லை. குவாண்டம் கொள்கையின் உதவியால் ஐன்ஸ்டீன் இதற்கு விளக்கம் கொடுத்தார். குறிப்பிட்ட ஆற்றலைக் கொண்ட ஒளியின் ஃபோட்டான்கள் உலோகத்தின் மீது தாக்கும்போது, ஃபோட்டான்கள் தம்முடைய ஆற்றலை உலோகத்திலுள்ள எலக்ட்ரான்களுக்குப் பரிமாறுகின்றன. உலோகத்துடன் கட்டுண்டிருக்க எலக்ட்ரான்களுக்குக் குறிப்பிட்ட ஆற்றல் [E_0] தேவை. எலக்ட்ரானை உலோகத்திலிருந்து வெளியேற்ற அதன் மீது விழும் ஒளியின் ஃபோட்டான்களுக்கு அதற்குச் சமமான ஆற்றல் (E_0) இருக்க வேண்டும். ஒளியின் அதிர்வெண் υ_0 எனில், ஃபோட்டானின் ஆற்றல் $h\upsilon_0$. இவ்வாற்றல் எலக்ட்ரான்களின் கட்டாற்றலை மீறி எலக்ட்ரான்களை வெளியேற்றும்

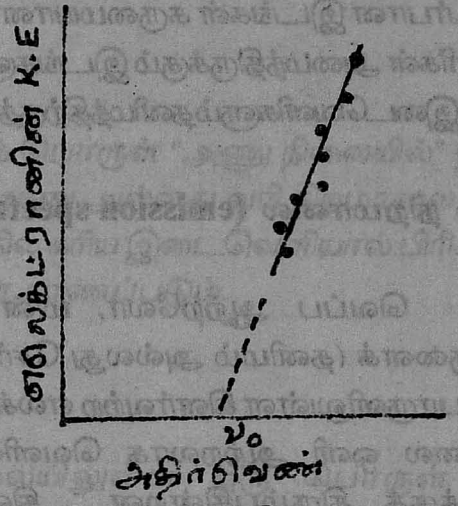
$$E_0 = h\upsilon_0 \text{ அல்லது } \upsilon_0 = \frac{E_0}{h}$$

இந்த அதிர்வெண் υ_0 முகப்பு அதிர்வெண் அல்லது நிலைமாறு அதிர்வெண் (Threshold frequency or Critical frequency) எனப்படும். இதைவிடக் குறைவான அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட ஒளியைப் பயன்படுத்தினால் எலக்ட்ரான் வெளியேற்றப்பட மாட்டாது. υ என்னும் அதிர்வெண் கொண்ட ($\upsilon > \upsilon_0$) ஒளி உலோகத்தின் பரப்பைத் தாக்கும்போது, $h\upsilon$ ஆற்றலைக் கொண்ட ஒளித்துகள்களால் அதிக வேகத்துடன் எலக்ட்ரான்கள் உமிழப்படும். எலக்ட்ரான்களை வெளியேற்றத் தேவையான ஆற்றல் $h\upsilon_0$ மட்டுமே. எனவே ஒளித்துகள்களிலிருந்து பெறப்படும் அதிகப்படியான ஆற்றலை வெளியேறும் எலக்ட்ரான்தான் சுமந்திருக்கும்.

வெளியேறும் எலக்ட்ரானின் ஆற்றல் = $h\upsilon - \upsilon_0$ ஆகும். எலக்ட்ரானின் பொருண்மையும் திசைவேகமும் முறையே m, v எனில் இயக்க ஆற்றல் $\frac{1}{2} mv^2$

$\therefore \frac{1}{2} mv^2 = h\gamma - h\gamma_0$ ஆகும். இச்சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி வெளியேறும் எலக்ட்ரான்களின் திசைவேகத்தைக் கணக்கிடலாம்.

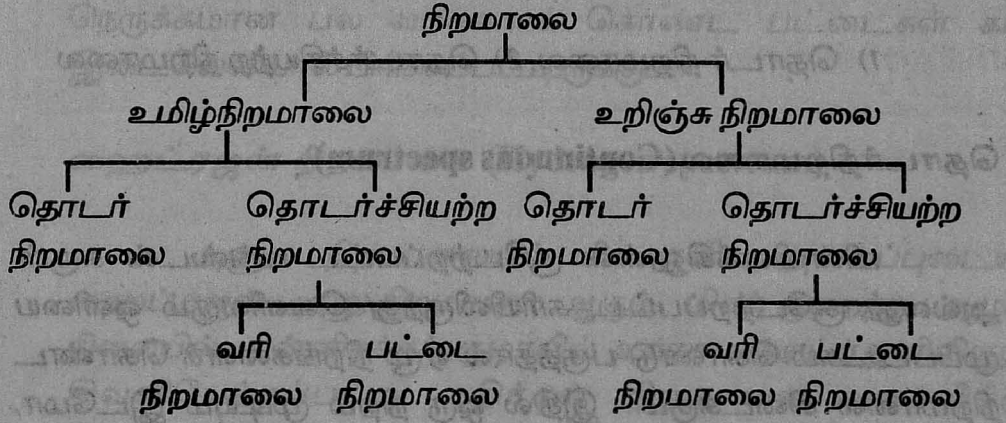
எலக்ட்ரானின் இயக்க ஆற்றலை ஒளியின் அதிர்வெண்ணிற்கு எதிராக வரைபடம் வரையும்போது, ஒரு நேர்கோடு கிடைக்கிறது.



கோட்டின் சரிவு ப்ளாங்க் மாறிலிக்குச் சமம். சரிவிலிருந்து கண்டறியப்பட்ட h மதிப்பும், ப்ளாங்க் கொடுத்த மதிப்பும் ஒரே அளவாக உள்ளது.

நிறமாலை (Spectrum)

சூரிய ஒளியை முப்பட்டகத்தின் வழியாகச் செலுத்தும்போது அது ஏழு வண்ணங்களாகப் பிரிகை அடைவதை அடிப்படையாகக் கொண்டு அமைவது நிறமாலை எனப்படும். இது கீழ்க்கண்டவாறு வகைப்படுத்தப் படுகிறது.



1. உறிஞ்சு நிறமாலை (absorption spectra)

ஆவி நிலையிலுள்ள, அணுக்களாலான ஒரு தனிம அமைப்பு ஊடாகத் தொடர் கதிர் வீச்சு செலுத்தப்பட்டது. அப்போது வெளிப்பட்ட கதிர்களை ஒரு நிறமாலை வரைவி (Spectrometer)யினுள் பாய்ச்சி, பகுத்துப் பார்த்தபோது தொடர் கதிர் வீச்சிலிருந்து ஒரு சில அதிர்வெண் உடைய அலைகள் உறிஞ்சப்பட்டிருப்பது தெரிந்தது. உறிஞ்சப்பட்ட அதிர்வெண்ணிற்குத் தொடர்பான இடங்கள் கருமையான வரிகளாகக் காணப்பட்டன. இவ்வரிகள் அமைந்திருக்கும் இடங்களும், இவ்வரிகளுக்குகிடையே உள்ள இடைவெளிகளும்தனிமத்திற்குத்தனிமம்மாறுபடும்.

உமிழ் நிறமாலை (emission spectra)

வெப்ப ஆற்றலோ, மின் ஆற்றலோ, வழங்கி ஒரு பொருளைக் (தனிமம் அல்லது சேர்மம்) கிளர்வுறச் செய்தால், அப்பொருளிலுள்ள கிளர்வுற்ற எலக்ட்ரான்கள் அதிகப்படியான ஆற்றலை ஒளி ஆற்றலாக வெளிவிட்டு அடிமட்ட ஆற்றல் நிலைக்குத் திரும்புகின்றன. கிளர்வுற்ற பொருளிலிருந்து வெளிவரும் கதிர்வீச்சை ஒரு நிறமாலை வரைவியினுள் பாய்ச்சி, புகைப்படத்தகட்டில் பதியச் செய்து, துலக்கி, படிவம் எடுத்துக் கொண்டால் கிடைக்கும் நிறமாலை உமிழ் நிறமாலை எனப்படும். உமிழ் நிறமாலை இரண்டு வகைப்படும்

1) தொடர் நிறமாலை 2) தொடர்ச்சியற்ற நிறமாலை

தொடர்நிறமாலை (Continuous spectrum)

மின்விளக்கிலுள்ள சூடேற்றப்பட்ட டங்ஸ்டன் சுருள் அல்லது சூடேற்றப்பட்ட கரியிலிருந்து வெளிவரும் ஒளியை முப்பட்டகம் கொண்டு பகுத்தால் ஏழு நிறங்களைக் கொண்ட நிறமாலை கிடைக்கும். இதில் ஒரு நிறம் முடியும் இடமோ,

மற்றொரு நிறம் ஆரம்பிக்கும் இடமோ வேறுபடுத்த முடியாதபடி தொடர்ச்சியாகக் கிடைப்பதால் தொடர் நிறமாலை எனப்படுகிறது.

தொடர்ச்சியற்ற நிறமாலை (Discontinuous spectrum)

வரி நிறமாலை (Line spectrum)

பட்டை நிறமாலை (band spectrum) என இது இரு வகைப்படும்.

வரி நிறமாலை

ஒளியை உமிழும் பொருள் "அணு நிலையில்" இருப்பின் கிடைக்கும் நிறமாலை அணு அல்லது வரி நிறமாலை (atomic or line spectrum) ஆகும். இதில் கரிய இடைவெளியால் பிரிக்கப்பட்ட பல பிரகாசமான வரிகள் காணப்படும்.

பட்டை நிறமாலை

மூலக்கூறு நிலையிலுள்ள ஒரு பொருள் ஒளியை உமிழும்போது கிடைக்கும் நிறமாலை பட்டை நிறமாலை ஆகும்.

பொதுவாக வாயுக்கள் வரி நிறமாலையைக் கொடுக்கும். குறைந்த வெப்பநிலையிலும், அதிக அழுத்தத்திலும் N_2, O_2 போன்ற வாயுக்கள் பட்டை நிறமாலையைக் கொடுக்கின்றன. இதில் மிக நெருக்கமான பல வரிகளைக் கொண்ட பட்டைகள் கரிய இடைவெளியால் பிரிக்கப்பட்டிருக்கும்.

ஹைட்ரஜன் நிறமாலை (Hydrogen spectrum)

அணு நிறமாலையில் மிக எளிய அமைப்புடையது ஹைட்ரஜன் அணு நிறமாலை ஆகும். மிகக் குறைந்த அழுத்த நிலையில் மின்னிறக்கக் குழாயில் உள்ள ஹைட்ரஜனிலிருந்து வெளியேற்றப்பட்ட கதிர்கள் நிறமாலை வரைவிக்குச் செலுத்தப்பட்டு ஹைட்ரஜன் உமிழ் நிறமாலை பெறப்பட்டது.

பல்வேறு அலைநீளங்களில் பரவிய பல வரிகளின் தொகுதிகளால் ஆனது இந்நிறமாலை ஆகும். இதில் மின்காந்தக் கதிர்வீச்சின் கட்புலனாகும் பகுதியை 1885-ம் ஆண்டில் பால்மர் என்பவர் கண்டறிந்தார். இப்பகுதியிலுள்ள வரிகளின் தொகுப்பு 'பால்மர் தொடர்' எனப்படும் இத்தொடரின் வரிசையில், அலை எண்ணுக்கும் வரிகளின் இருப்பிடத்திற்குமுள்ள தொடர்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் புலப்படுத்தினார்.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right]$$

R - ரிட்பர்க் (Rydberg) மாறிலி, = 1,09,678 செமீ$^{-1}$
n - 3,4,5,6 . . . . .

இச்சமன்பாட்டின் மூலம் தொடரிலுள்ள எல்லா வரிகளின் அலை எண்ணையும் அறியலாம். பின்னர் நிகழ்த்தப்பட்ட ஆய்வுகளின் முடிவாக, மின்காந்தக் கதிர் வீச்சின் புற ஊதா (ultra Violet) அகச்சிவப்பு (Omfra red) ஆகிய பகுதிகளிலும் சில தொடர்கள் இருப்பது தெரிய வந்தது. ஒவ்வொரு தொடரும் அவற்றைக் கண்டறிந்த விஞ்ஞானிகளின் பெயரிலேயே வழங்கப்பட்டது.

எனவே, புற ஊதாப் பகுதியிலிருந்து அகச் சிவப்புப் பகுதி வரை, ஹைட்ரஜன் நிறமாலையில் உள்ள வரிகளைக் கீழ்க்கண்ட தொடர்களாக வகைப்படுத்தலாம்.

தொடர்கள்	பகுதி
1) லைமன் (Lyman) தொடர்	புறஊதா
2) பால்மர் (Balmer) தொடர்	கட்புலனாகும் ஒளி (Visible)
3) பாஸ்சன் (Paschen) தொடர்	அகச் சிவப்பு
4) பிராக்கட் (Brackett) தொடர்	அகச் சிவப்பு
5) ஃபண்ட் (Pfund) தொடர்	அகச் சிவப்பு

ரிட்ஸ் தொகுப்பு தத்துவம் (Ritz Combination Principle)

பாமர் தொடர் சமன்பாட்டை வைத்துக் கொண்டு ரிட்ஸ் என்னும் விஞ்ஞானி சேர்க்கைத் தத்துவத்தை உருவாக்கினார். ஹைட்ரஜன் நிறமாலையில் காணப்படும் எல்லா வரிகளின் அலை நீளங்களைக் கண்டறிந்து, அவற்றின் மூலம் ரிட்ஸ் எல்லா தொடர்களிலுமுள்ள வரிகளுக்கும் பொருந்தக் கூடிய ஒரு பொதுச் சமன்பாட்டினை உருவாக்கினார். இச்சமன்பாட்டின்படி ஹைட்ரஜன் அணு நிறமாலையில் உள்ள எந்த வரியின் அலை எண்ணையும், இரு எண்களைச் சம்பந்தப்படுத்தி வருவிக்கலாம். இதில் ஒரு எண் மாறாதது (n_1); இன்னொரு எண் மாறும் தன்மை உடையது.

$$\frac{1}{\lambda} = \overline{\gamma} = R\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$

ஹைட்ரஜன் நிறமாலையில் உள்ள பல்வேறு தொடர்களின் n_1, n_2 மதிப்புகள் வருமாறு.

தொடர்	n_1	n_2
லைமான் தொடர்	1	2, 3, 4, 5 .....
பாமர் தொடர்	2	3, 4, 5, 6 .....
பாஸ்சன் தொடர்	3	4, 5, 6, 7 .....
பிராக்கட் தொடர்	4	5, 6, 7, 8 ....
ஃபண்ட் தொடர்	5	6, 7, 8, 9 .....

அணு அமைப்பு பற்றிய போர் கொள்கை (Bohr Theory)

அணுவின் நிலைத்தன்மையையும், ரிட்ஸ் தொகுப்புத் தத்துவத்தின் வெற்றியையும் ஒருங்கே விளக்கக் கூடிய அணு அமைப்பு பற்றிய கொள்கையை நீல்ஸ் போர் (Neils Bohr) வெளியிட்டார்.

போர் கொள்கையின் கோட்பாடுகள்

1) ரூதர்போர்டு அணுமாதிரியில் உள்ளபடி அணுவில் நேர்மின் தன்மை கொண்ட கனமான உட்கரு உள்ளது.

2) உட்கருவைச் சுற்றி எலக்ட்ரான்கள் குறிப்பிட்ட வட்டப்பாதையில் சுழன்று கொண்டிருக்கின்றன. இந்த வட்டப் பாதைகள் ஆற்றல் மட்டங்கள் (energy levels) அல்லது ஆர்பிட்டுகள் (orbits) எனப்படும். இவை K, L, M, N . . . எனக் குறிப்பிடப்படுகின்றன. K=1, L=2, M=3, N=4 . . . . .

3) ஒவ்வொரு ஆற்றல் மட்டமும் ஒரு குறிப்பிட்ட ஆற்றல் அளவைக் கொண்டதாகும். உட்கருவின் அருகிலுள்ள வட்டப்பாதை மிகக் குறைந்த ஆற்றலைக் கொண்டிருக்கும். உட்கருவை விட்டு விலகிச் செல்லச் செல்ல வட்டப் பாதையின் ஆற்றல் அதிகரித்த நிலையில் இருக்கும்.

4) ஒவ்வொரு ஆற்றல் மட்டமும் ஒரு குறிப்பிட்ட குவாண்டம் ஆற்றலைக் கொண்டது. அந்த ஆற்றல் மட்டத்தில் சுழலும் எலக்ட்ரான் அந்த ஆற்றலைப் பெறுகிறது.

5) எலக்ட்ரான் குறிப்பிட்ட வட்டப் பாதையில் சுழன்று கொண்டிருக்கும் பொழுது ஆற்றலை வெளிவிடுவதுமில்லை; உறிஞ்சுவதுமில்லை. எனவே இந்த வட்டப்பாதைகள் நிலை வட்டப் பாதைகள் எனப்படுகின்றன.

6) குறிப்பிட்ட ஆற்றல் மட்டத்திலிருக்கும் எலக்ட்ரான் அடி மட்டநிலையிலிருப்பதாகக் கருதப்படுகிறது. ஆற்றலை (வெப்பம், ஒளி) உட்கவரும்போது உயர் ஆற்றல் மட்டத்திற்குத் தாவுவதால் அது கிளர்வுற்ற நிலையை அடைகிறது.

7) கிளர்வுற்ற நிலையிலுள்ள எலக்ட்ரான் மீண்டும் குறைந்த ஆற்றல் மட்டத்திற்குத் தாவும்போது அதிகப்படியான ஆற்றல் ஒளி ஆற்றலாக வெளிவிடப்படுகிறது. இதன் மதிப்பு,

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\upsilon$$

8) ஒரு வட்டப்பாதையில் சுற்றி வரும் எலக்ட்ரானின் கோண உந்தம்(angular momentum)------ன் முழு எண் மடங்குகளாக இருக்க வேண்டும்.

$\frac{h}{2\pi}$

அதாவது, $mvr = \frac{nh}{2\pi}$

இங்கு, m = எலக்ட்ரானின் நிறை
V = எலக்ட்ரானின் திசைவேகம்
r = வட்டப் பாதையின் ஆரம்
h = ப்ளாங்க் மாறிலி
n = 1, 2, 3, 4 . . . .

'n' என்பது எலக்ட்ரான் சுழலும் ஆற்றல் மட்டத்தைக் குறிக்கிறது.

போர் கொள்கைப்படி ஒரு வட்டப்பாதையின் ஆரத்திற்கான சமன்பாட்டை வருவித்தல்

உட்கருவைச் சுற்றி குறிப்பிட்ட வட்டப் பாதையில் எலக்ட்ரான் சுழலும் போது, உட்கருவுக்கும் வட்டப் பாதைக்குமிடையேயான தூரத்தை (ஆரம்) போர் கீழ்க்கண்டவாறு வருவித்தார்.

எதிர்மின்சுமை (e) கொண்ட எலக்ட்ரான், நேர்மின்சுமை (Ze) கொண்ட உட்கருவைச் சுற்றியுள்ள வட்டப்பாதையில் சுழல்வதாகக் கொள்வோம். அவற்றிற்கிடையேயான நிலைமின்

கவர்ச்சி விசை (electrostalic force of attraction) அல்லது மைய ஈர்ப்பு விசை (Centripetal force)

$$= \frac{Ze^2}{r^2}$$

எலக்ட்ரானின் நிறை 'm' எனவும், திசைவேகம் 'v' எனவும் கொள்வோம். ஒரு குறிப்பிட்ட வட்டப்பாதையில் சுழன்று கொண்டிருக்கையில் அதன் மைய விலக்கு விசை

(centrifugal force) $= \frac{mv^2}{r}$ ஆகும்.

மைய ஈர்ப்பு விசை எலக்ட்ரானைக் கருவை நோக்கி ஈர்க்கும். அதே நேரத்தில் மைய விலக்கு விசை கருவை விட்டு விலக்கி இழுக்கும். இவ்விரண்டு விசைகளும் சமமாகவும், எதிரெதிர் திசைகளிலும் செயல்படுவதால், எலக்ட்ரான் அதே வட்டப்பாதையில் சுழல்கிறது. எனவே அணு நிலைப்புத் தன்மையைப் பெறுகிறது.

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad \ldots . (1)$$

$$\therefore V^2 = \frac{Ze^2}{mr} \quad \ldots . (2)$$

குவாண்டம் கொள்கையின் படி, ஒரு சுழலும் எலக்ட்ரானின் கோண உந்தம் $\frac{h}{2\pi}$ ன் முழு எண் மடங்காக இருக்க வேண்டும்

$$\therefore mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad \ldots . (3)$$

$$V = \frac{nh}{2\pi mr}$$

அல்லது $$V^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \quad \ldots . (4)$$

சமன்பாடு (4)லிலுள்ள V^2மதிப்பைச் சமன்பாடு (2)ல் பிரதியிட்டால்

$$\frac{Ze^2}{mr} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$$

$$\therefore r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 mze^2} \quad \ldots . (5)$$

ஹைட்ரஜன் அணுவுக்கு Z=1. ஹைட்ரஜன் அணுவின் முதல் வட்டப்பாதைக்கு (n = 1), சமன்பாடு கீழ்க்கண்டவாறு மாறும்.

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} \quad \ldots . (6)$$

h, m, e மதிப்புக்களைச் சமன்பாடு (6)ல் பிரதியிட்டு, அதன் மதிப்பு 0.529A° எனக் கண்டறியப்பட்டுள்ளது. இது சோதனை மூலம் கண்டறியப்பட்ட மதிப்புடன் ஒத்துக் காணப்படுவது போர் கொள்கையின் வெற்றிக்குச் சான்றாக அமைந்தது.

எலக்ட்ரானின் ஆற்றலை வருவித்தல்

ஓர் எலக்ட்ரானின் ஆற்றல் என்பது அதன் இயக்க ஆற்றல், நிலை ஆற்றல் ஆகியவற்றின் கூட்டுத் தொகையாகும். எலக்ட்ரானின் இயக்க ஆற்றல் ½ mv^2 ஆகும். எலக்ட்ரான்

உட்கருவிலிருந்து r என்ற தூரத்திலுள்ள போது, அதன் நிலை ஆற்றல் $\frac{-Ze^2}{r}$ ஆகும். எனவே மொத்த ஆற்றல்,

$$E = \text{இயக்க ஆற்றல்} + \text{நிலை ஆற்றல்}$$

$$= \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

அணு நிலைப்புத் தன்மை உடையதால், சுழலும் எலக்ரானின் மைய விலக்கு விசையானது மைய ஈர்ப்பு விசைக்குச் சமமாகும்.

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \quad \ldots\ldots(2)$$

சமன்பாடு (2)ஐ 2ஆல் வகுத்தால்

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{2r} \quad \ldots\ldots(3)$$

சமன்பாடு 3ல் உள்ள $\frac{1}{2}mv^2$ மதிப்பைச் சமன்பாடு 1ல் பிரதியிட

$$E = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} \quad \ldots\ldots(4)$$

$$= -\frac{Ze^2}{2r} \quad \ldots\ldots(5)$$

வட்டப் பாதையின் ஆரம், $r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2mze^2}$

$$\therefore E = -\frac{Ze^2}{2} \times \frac{4\pi^2mze^2}{n^2h^2}$$

$$E = -\frac{2\pi^2 mz^2e^4}{n^2h^2}$$

ஓர் அணுவின் n_1, n_2 என்ற வட்டப் பாதைகளின் ஆற்றல்கள் முறையே E_1, E_2 எனக் கொள்வோம். எனவே

$$E_1 = -\frac{2\pi^2 mz^2e^4}{n_1^2 h^2} \; ; \; E_2 = \frac{2\pi^2 mz^2e^4}{n_2^2 h^2}$$

எலக்ட்ரான் n_2 என்ற வெளி வட்டப் பாதையிலிருந்து n_1 என்ற உள் வட்டப்பாதைக்குத் தாவும் போது வெளிவிடப்படும் ஆற்றல்,

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{2\pi^2 mz^2e^4}{h^2}\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$

$$\therefore \nu = \frac{2\pi^2 mz^2e^4}{h^3}\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{2\pi^2 mz^2e^4}{h^3c}\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$

ஹைட்ரஜன் அணுவிற்கு $z = 0$,

$$\therefore \bar{\nu} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3c}\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$

ரிட்ஸ் தொகுப்புத் தத்துவப்படி,

$$\bar{\nu} = R\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$

எனவே $$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}$$

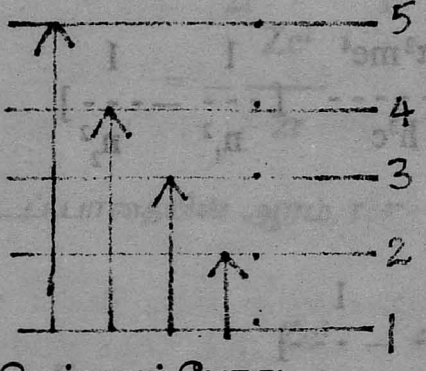
இதில் m, e, h, c மதிப்புகளைப் பிரதியிட்டால் கிடைக்கும் அறிமுறை மதிப்பும், ரிட்ஸ் சோதனைப்படி பெறப்பட்ட மதிப்பும் ஒத்துக் காணப்டுவது, போர் கொள்கையின் வெற்றிக்குச் சிறந்த சான்றாகும்.

போர்க் கொள்கையின் வெற்றிகள்

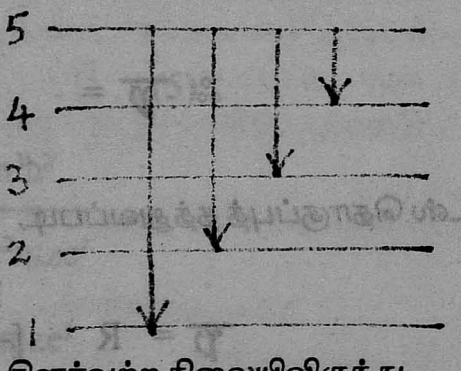
போர் கொள்கை கீழ்க்கண்டவற்றைத் தெளிவாக விளக்குகிறது.

1. உமிழ் நிறமாலையை விளக்குதல்

அடிமட்ட நிலையிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவில் ஓர் எலக்ட்ரான் மட்டும் K ஷெல்லில் உள்ளது. இதற்கான நிலை ஆற்றல் மிகக்குறைவாக இருக்கும். அடிமட்ட நிலையிலுள்ள இந்த அணுவுக்குச் சிறிது ஆற்றலை வழங்கினால், எலக்ட்ரான் n = 2, 3, 4 . . . என்னும் மதிப்புகளை உடைய உயர்ந்த ஆற்றல் நிலைகளுக்குத் தாவும் அளவுக்குக் கிளர்வுறும். கிளவுற்ற நிலை நிலைப்புத் தன்மை அற்றதால் உடனடியாக எலக்ட்ரான் தனது இயல்பான நிலைக்கு மீளும்.



கிளர்வுறும் போது



கிளர்வுற்ற நிலையிலிருந்து அடிமட்ட நிலைக்கு மாறுதல்

E_2 என்னும் ஆற்றலுடைய நிலையிலிருந்து E_1 எனும் குறைவான ஆற்றல் நிலைக்கு எலக்ட்ரான் மீளும்போது, இரண்டு நிலைகளுக்கிடையேயான வேறுபாடு $E_2 - E_1$ என்பது கதிர்வீச்சாக உமிழப்படும். உமிழப்படும் ஒளியின் அதிர்வெண் γ எனில்,

$$E_2 - E_1 = h\gamma$$

அல்லது $$\gamma = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

உறிஞ்சு நிறமாலை (absorption spectra)

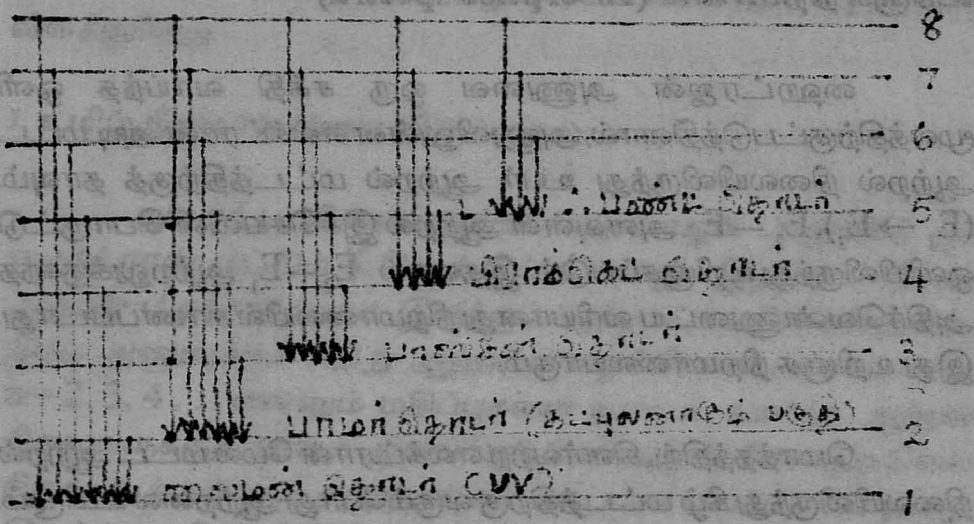
ஹைட்ரஜன் அணுவை ஒரு சக்தி வாய்ந்த ஒளி மூலத்திற்குட்படுத்தினால், அணுவிலுள்ள எலக்ட்ரான் அடிமட்ட ஆற்றல் நிலையிலிருந்து உயர் ஆற்றல் மட்டத்திற்குத் தாவும். $(E_1 \rightarrow E_2)$. $E_2 - E_1$ அளவுள்ள ஆற்றல் இச்செயலின் பொருட்டு ஒளியிலிருந்து உறிஞ்சப்படும். இதனால் $E_2 - E_1$ ஆற்றலுக்குசந்த அதிர்வெண்ணுடைய வரியானது நிறமாலையில் காணப்படாது. இது உறிஞ்சு நிறமாலையாகும்.

மொத்தத்தில், கிளர்வுற்ற எலக்ட்ரான் மேல் மட்ட ஆற்றல் நிலையிலிருந்து கீழ் மட்டத்திற்கு வரும்போது ஆற்றலை உமிழும். அதற்கேற்ற வரி, நிறமாலையில் குறிப்பிட்ட அலை நீளத்தில் காணப்படும். இது உமிழ் நிறமாலை ஆகும். கிளர்வுறும்போது கீழ்மட்ட ஆற்றல் நிலையிலிருந்து மேல் மட்டத்திற்கு எலக்ட்ரான் தாவுவதற்குத் தேவையான ஆற்றல்களுக்கேற்ற வரி, நிறமாலையில் குறிப்பிட்ட அலைநீளத்தில் காணப்படாது. அவ்விடத்தில் கரிய கோடு தென்படும். இதுவே உறிஞ்சு நிறமாலை ஆகும்.

போர் கொள்கையும் ஹைட்ரஜன் நிறமாலையும்

ஹைட்ரஜன் அணு ஒரே ஒரு எலக்ட்ரானைப் பெற்றிருந்தாலும், அதன் நிறமாலையில் பல கோடுகள் உள்ளன. இதற்கும் போர் விளக்கம் தந்தார்.

சோதனைக்குட்படுத்தப்படும் ஹைட்ரஜன் வாயுவில் எண்ணிறந்த அணுக்கள் உள்ளன. இவ்வாயுவிற்கு ஆற்றலை வழங்கும்போது வெவ்வேறு அணுக்கள் வெவ்வேறு அளவுள்ள ஆற்றலை உறிஞ்சும். உறிஞ்சப்பட்ட ஆற்றலுக்கேற்ப அவற்றின் எலக்ட்ரான்கள் கிளர்வுறும். சில எலக்ட்ரான்கள் $n=1 \rightarrow n=2$ நிலைக்கும், சில $n = 1 \rightarrow n = 3$ நிலைக்கும் வேறு அதற்கும் மேற்பட்ட ஆற்றல் நிலைகளுக்குத் தாவும். பின் அவை பழைய நிலைக்கு மீள்வதைப் படம் காட்டுகிறது. அச்சமயம் ஏற்படும் ஆற்றல் வேறுபாட்டிற்கேற்ப குறிப்பிட்ட அதிர்வெண் உடைய ஃபோட்டான்கள் வீசு கதிர்களாக உமிழப்படும்.



போர் கொள்கையின் உதவியால் வருவித்தபடி,

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3c}\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$

மேல்மட்ட நிலையிலிருந்து, n_1 என்ற நிலைக்கு எலக்ட்ரான் மீள்கையில் கிடைக்கும் நிறமாலைத் தொகுப்பு லைமான் தொடர் எனப்படும். இத் தொடரில்

$n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4, 5. \ldots .$

இதரத் தொகுப்புகளின் விவரம்

பாமர் தொகுப்பு $n_1 = 2, \quad n_2 = 3, 4, 5, 6 \ldots$

பாஸ்சன் தொகுப்பு $n_1 = 3, \quad n_2 = 4, 5, 6, 7 \ldots$

பிராக்கட் தொகுப்பு $n_1 = 4, \quad n_2 = 5, 6, 7, 8 \ldots$

ஃபண்ட் தொகுப்பு $n_1 = 5, \quad n_2 = 6, 7, 8, 9 \ldots$

போர் கொள்கையின் அடிப்படையில் கணக்கிடப்பட்ட அதிர்வெண்ணும், சோதனையில் பெறப்பட்ட மதிப்பும் ஒத்திருந்தன.

போர் கொள்கையின் சிறப்பு

1. ஹைட்ரஜன் நிறமாலையில் கணக்கிடப்பட்ட அதிர்வெண்ணும், சோதனை மதிப்பும் ஒத்துள்ளன.

2. போர் கொள்கை மூலம் கணக்கிடப்பட்ட ரிட்பெர்க் மாறிலியின் மதிப்பு 109,679 செமீ $^{-1}$ சோதனையால் கிட்டிய மதிப்பு 109,678 செமீ$^{-1}$.

3. ஹைட்ரஜனின் மற்றும் ஹைட்ரஜன் போன்ற அணுக்களின் நிறமாலைகள் நன்கு விளக்கப்பட்டுள்ளன.

4. ஹைட்ரஜன் அணுவின் எலக்ட்ரான் வட்டப் பாதைகளின் ஆரமும், ஆற்றலும் மிகச் சரியாகக் கணக்கிடப்பட்டுள்ளன.

போர் கொள்கையின் குறைபாடுகள்

1. மிக்க பகுதிறன் கொண்ட கருவிகளைக் கொண்டு ஆராய்ந்தபோது ஹைட்ரஜன் நிறமாலையிலுள்ள வரிகள் ஒவ்வொன்றும் மேலும் பல நுண்ணிய வரிகளின் தொகுப்பு எனக் கண்டறியப்பட்டது. இந்நுண்ணிய நிறமாலையின் வரியமைப்பை போர் கொள்கை விளக்கவில்லை.

2. ஹைட்ரஜன் அணு, மற்றும் ஹைட்ரஜன் அணுவை ஒத்த He^{+}, Li^{2+} ஆகிய அயனிகளின் நிறமாலையை மட்டுமே போர் கொள்கை விளக்குகின்றது. அதிக எலக்ட்ரான் கொண்ட அணுக்களின் நிறமாலைக்கு போர் கொள்கை விளக்கமளிக்கவில்லை.

3. குறிப்பிட்ட வட்டப் பாதையில் சுழலும் எலக்ட்ரானின் கோண உந்தம் $mvr = nh/2\pi$ ஆக இருக்க வேண்டும் என்பதை போர் யூகத்தின் அடிப்படையில் கூறினாரே தவிர, அதற்குத் திருப்தியான விளக்கம் தரவில்லை.

4. ஹைசன்பர்க்கின் ஐயத்தத்துவத்தின் படி (Heisenberg's Uncertainty Principle) ஒரு துகளின் இருப்பிடத்தையும், உந்தத்தையும் ஒரே சமயத்தில் குறிப்பிட்டுக் கூற முடியாது. ஆனால் போர் கொள்கை, ஹைட்ரஜன் அணுவில் உள்ள எலக்ட்ரான் குறிப்பிட்ட ஆற்றலை உடைய வட்டப் பாதையில், குறிப்பிட்ட திசைவேகத்துடன் சுழலுகின்றது எனத் தெளிவாகக் கணக்கிட்டுக் காட்டுகின்றது. இக்கருத்துக்கள் முரண்படுகின்றன.

5. உமிழ் நிறமாலையைத் தோற்றுவிக்கும் ஒரு பொருளைக் காந்தப் புலத்தில் வைத்தால் நிறமாலையிலுள்ள வரிகள் பிளவுபட்டு நுண் வரிகள் தோன்றும். இது சீமன் விளைவு (Zeeman effect) எனப்படும். இதை போர் கொள்கை விளக்கவில்லை. இது போன்ற விளைவு மின்புலத்திலும் ஏற்படுகிறது. இது ஸ்டார்க் விளைவு (Stark effect) எனப்படும். இவ்விளைவையும் போர் கொள்கை விளக்கவில்லை.

6. அணுவில் எலக்ட்ரான்கள் எவ்வாறு பங்கிடப்படுகின்றன என்பதை போர் கொள்கை விளக்கவில்லை.

7. போர் கொள்கைப்படி, அணுக் கரு நிலையானதாகவும், எலக்ட்ரான் மட்டுமே அணுக்கருவைச் சுற்றிச் சுழல்வதாகவும் கூறப்பட்டுள்ளது. ஆனால் தற்போது அணுக்கருவும் சுழற்சியில் ஈடுபடுவதாகக் கண்டறியப்பட்டுள்ளது.

8. குவாண்டம் கொள்கையின் அடிப்படையில் நிலையாற்றல் மட்டங்களையும், வெளிவிடப்படும் கதிர்களின் அதிர்வெண்களையும் போர் கொள்கை விளக்குகிறது.

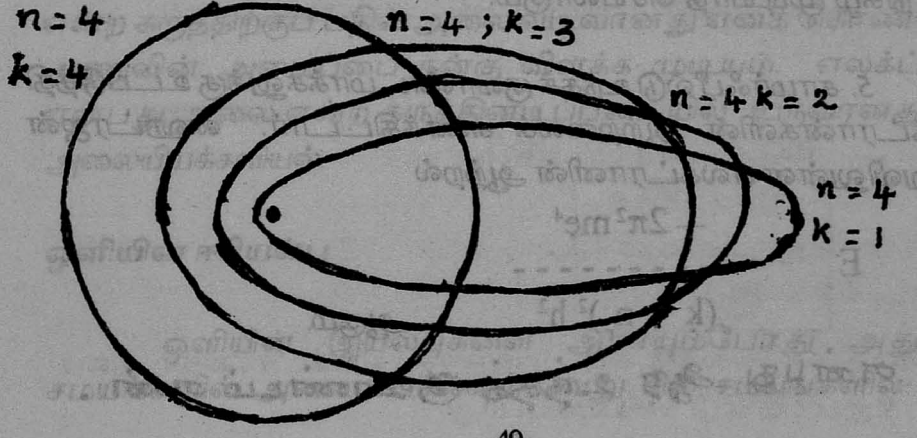
பழைய மரபு இயக்கவியல் விதியை அடிப்படையாகக் கொண்டு ஆர்பிட்டாலிலுள்ள எலக்ட்ரானின் இயக்கத்தை போர் கொள்கை வருவிக்கின்றது. இவ்விரு முரணான அடிப்படைக் கொள்கைகள் ஒருங்கே போர் கொள்கையில் கையாளப்படுகின்றன.

போர் சாமர் ஃபீல்டு கொள்கை (Bohr-Sommer field theory)

ஹைட்ரஜன் நிறமாலையில் காணப்படும் நுண்வரிகளை விளக்கும் வகையில், சாமர்ஃபீல்டு என்பார் போரின் கொள்கையை விரிவுபடுத்தினார். சாமர்ஃபீல்டு கொள்கைப்படி,

1. நெருக்கமாக அமைந்த நுண்வரிகள் என்பவை கிட்டத்தட்ட சம ஆற்றல் கொண்ட பல ஆற்றல் நிலைகள் நெருக்கமாக உள்ளதால் கிடைக்கின்றன. இவை வட்டப் பாதையோடு இணக்கமான நீள்வட்டப் பாதைகளாகும்.

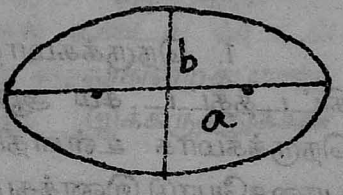
2. போரின் கொள்கையின் அடிப்படையில் கூறப்படும் முதல் ஆற்றல் நிலைக்கு (n=1), வேறு நீள் வட்டப் பாதைகள் கிடையாது. 2-வது ஆற்றல் நிலையில் ஒரு வட்டப் பாதையும், ஒரு நீள் வட்டப் பாதையும் உள்ளன. n ஆற்றல் நிலைக்கு ஒரு வட்டப் பாதையும், (n—1) நீள் வட்டப் பாதைகளும் உள்ளன.



3. போர் விளக்கிய வட்டப் பாதையில் ஆரம் ஒரு மாறிலி. அதன் கோணம் மட்டுமே மாறக்கூடியது. நீள்வட்டப் பாதையிலோ, கோணமும் ஆரமும் வெவ்வேறு வேற்று மையங்களுக்கேற்ப மாறும்.

4. நீள்வட்டப் பாதையில் எலக்ட்ரான் சுழலும்போது அதன் கோண உந்தம் $kh/2\pi$ ஆகும். இதில் kன் மதிப்பு = 1, 2, 3 . . . போன்ற முழு எண்ணாகும். நீள்வட்டப் பாதையின் வடிவத்தை விளக்க சாமர்ஃபீல்டு உருவாக்கிய துணை குவாண்டம் எண் k ஆகும். இது கோண உந்த குவாண்டம் எண் (azimuthal Quantum number) எனப்படும். எலக்ட்ரானின் இயக்கத்தை விளக்க, முதன்மை குவாண்டம் எண் nம், துணை குவாண்டம் எண். kயும் தேவை. கீழ்க்கண்டவாறு அவை தொடர்புபடுத்தப்படுகின்றன.

$$\frac{n}{k} = \frac{\text{நெட்டச்சின் நீளம்}}{\text{குட்டச்சின் நீளம்}} = \frac{a}{b}$$



n = k ஆக இருக்கும் போது, a = b

அதாவது, அமைப்பு வட்டமாக இருக்கும்.

n > k ஆக இருக்கும்போது நீள்வட்டமாக இருக்கும் kன் மதிப்பு 'O'ஆக இருக்க முடியாது. அவ்வாறிருந்தால் எலக்ட்ரான் உட்கருவிற்குள் புகுந்து செல்லும் நிலை ஏற்படும். இது நிகழ முடியாத செயலாகும்.

5. சாமர்ஃபீல்டு உந்தக் குவாண்டமாக்கலுக்கு உட்படுத்தி எலக்ட்ரான்களின் ஆற்றலைக் கணக்கிட்டார். ஹைட்ரஜன் அணுவிலுள்ள எலக்ட்ரானின் ஆற்றல்

$$E = \frac{-2\pi^2 me^4}{(k + n_r)^2 h^2}$$

ஆகும்.

n_r என்பது ஆர உந்தக் குவாண்டம் எண்.

எனவே ஆற்றலின் அளவு துணை குவாண்டம் எண் k ஐயும் சார்ந்துள்ளது. E_2 ஆற்றலிலிருந்து E_1 ஆற்றல் நிலைக்கு எலக்ட்ரான் தாவும்போது வெளியாகும் கதிர்வீச்சின் அதிர்வெண் துணை குவாண்டம் எண்ணைச் சாரும். இதன் காரணமாக நிறமாலையில் நுண்வரிகள் தோன்றுகின்றன.

போர்சாமர் ஃபீல்டு கொள்கையின் குறைபாடுகள்

1. ஓர் எலக்ட்ரான் அமைப்பைக் கொண்ட தனிமங்களின் நிறமாலையைத் தவிர, அதிக எலக்ட்ரான் கொண்ட தனிமங்களின் நிறமாலையை இக்கொள்கை விளக்கவில்லை.

2. ஹீசன்பர்க் ஐயப்பாடு தத்துவத்திலிருந்து இக்கொள்கை முரண்படுகிறது.

அலை இயக்கவியல் (Wave mechanics)

1. போர் கொள்கை, சாமர்ஃபீல்டு கொள்கை ஆகியவை ஹைட்ரஜன் நிறமாலையை நன்கு விளக்கிய போதிலும், அணுக்களுக்கிடையே நிகழும் சகபிணைப்பு விசைகள், மூலக்கூறு அமைப்பு ஆகியவற்றை விளக்குவதில்லை.

2. போர் கொள்கை எலக்ட்ரானை ஒரு துகள் எனக் கருதுகிறது. இதுவே போர் கொள்கையில் காணப்படும் குறைபாடுகளுக்குக் காரணம் ஆகும். எலக்ட்ரான் என்பது துகள் என்ற கருத்திற்குப் பதில் அலை வடிவானது எனக் கொண்டால், அணுவின் அமைப்பை நன்கு விளக்க முடியும். எலக்ட்ரான் என்பது அலை என்ற கருத்தினடிப்படையில் உருவானதுதான் அலையியக்கவியல்.

ஒளியின் ஈரியல்பு

ஒளியின் இயல்புகளை ஆராயும்போது அது சில சமயங்களில் அலை போலவும் வேறு சில சமயங்களில் துகள்

போலவும் செயற்படுகிறது. சான்றாக, ஒளிமின் விளைவை விளக்க நேரும்போது ஒளிக்கற்றையானது சிறு துகள்களாலான ஃபோட்டான்களாக உள்ளது என்று கொள்ள வேண்டி இருக்கிறது. இது போலவே எலக்ட்ரான், புரோட்டான் போன்ற மிகச் சிறிய துகள்கள் அதிகவேமாகச் செல்லும்போது அலையின் இயல்புகளைப் பெறலாம். அலையைப் போல விளிம்பு விளைவு அடையலாம். குறிப்பிட்ட அலை நீளம், அதிர்வெண் ஆகியவைகளைப் பெற்றிருக்கலாம். எலக்ட்ரான்களின் இருவகைத் தன்மையை முதன்முதலில் விளக்கியவர் டி பிராக்லி (De - Broglie) ஆவார்.

டி–பிராக்லி சமன்பாடு

பிளாங்கின் குவாண்டம் கொள்கை, ஐன்ஸ்டீனின் சார்பியல் தத்துவம் ஆகியவற்றின் உதவியால் mஎன்னும் பொருண்மையுடனும், குறிப்பிட்ட திசை வேகத்துடனும் இயங்கும் ஒரு பொருளுக்குரிய அலை நீளத்திற்கும், அதன் உந்தத்திற்குமிடையேயான தொடர்பை டி-பிராக்லி வருவித்தார். ஓர் இயங்கும் துகளின் உந்தம் அதன் அலை நீளத்திற்கு எதிர் விகிதத்திலுள்ளது எனக் காட்டினார். அதன் விகித மாறிலி பிளாங்க் மாறிலியான h ஆகும்.

பிளாங்க் கொள்கைப்படி ஒரு ஃபோட்டானின் ஆற்றல்

$$E = h\gamma$$

ஐன்ஸ்டீன் பொருண்மை ஆற்றல் தொடர்பின்படி

$$E = mc^2$$

$$mc^2 = h\gamma = hc/\lambda$$

$$mc = \frac{h}{\lambda}$$

ஒளியின் திசைவேகம் Cக்குப் பதிலாக, எலக்ட்ரானின் திசை வேகம் v ஐப் பதிலீடு செய்யும்போது

$$mv = \frac{h}{\lambda}$$

பொருண்மை × திசை வேகம் = உந்தம்

$$\text{உந்தம்} = \frac{h}{\text{அலை நீளம்}}$$

உந்தத்தை p என்று கொண்டால்,

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

இதுவே டி-பிராக்லி சமன்பாடு ஆகும்.

இயங்கும் துகளின் அலைநீளம் டி-பிராக்லி அலை நீளம் எனப்படும். டி-பிராக்ளியின் சமன்பாடு மிகச்சிறிய துகள்களுக்கே பொருந்தும். பெரிய துகள்களுக்கு அலைத் தன்மை இருப்பினும், அலை நீளம் அளக்கவியலாத அளவு மிகச் சிறியதாக இருக்கும். டி-பிராக்ளியின் சமன்பாடு எல்லாத் துகள்களுக்கும் பொருந்தினாலும், மிகச் சிறிய துகள்களுக்கே அதிகம் பொருந்தும்.

எ. கா.

எலக்ட்ரானின் நிறை = 9.11×10^{-28} கி

திசை வேகம் = 5.9×10^{8} செமீ/செகண்ட்

அலை நீளம், $\lambda = \frac{h}{mv}$

$$= \frac{6.627 \times 10^{-27}}{9.11 \times 10^{-28} \times 5.9 \times 10^{8}}$$

$$= 0.123 \times 10^{-8} \text{ செமீ}$$

இது X கதிரின் அலை நீளத்தை ஒத்தது. எனவே இதை அளந்தறிய முடியும்.

ஓர் இரும்புக் குண்டின் எடை 50கி என்றும், அதன் திசைவேகம் 500 செமீ/செகண்ட் என்றும் கொண்டால் அதன் அலை நீளம்

$$\lambda = \frac{6.627 \times 10^{-27}}{50 \times 500} = 2.65 \times 10^{-31} \text{ செமீ}$$

இந்த அலை நீளத்தை அளக்க முடியாது. எனவே பெரிய துகள்களின் அலைப்பண்பு புறக்கணிக்கத்தக்கது.

கோண உந்தத்தை டி-பிராக்லி சமன்பாட்டிலிருந்து பெறுதல்

அணுக்கருவை ஓர் எலக்ட்ரான் தனது வட்டப் பாதை வழியாகச் சுற்றி வந்தால், எலக்ட்ரானுடன் தொடர்புள்ள அலையானது வட்டத்தைச் சுற்றி விரிவுற்றுக் கிடப்பதாகக் கொள்ளலாம். அந்த வட்டத்தைச் சுற்றி அலை மாறுபடாமல், கச்சிதமாகத் தொடர்ந்து அமைந்திருந்தால், வட்டத்தின் சுற்றளவு அலை நீளத்தைப் போல் n என்ற முழு எண் மடங்காகும். அதாவது,

$$2\pi r = n\lambda \quad \ldots\ldots (1)$$

r = வட்டத்தின் ஆரம்

λ = அலை நீளம்; n = 1, 2, 3 . . . .

டி-பிராக்லி சமன்பாட்டின்படி,

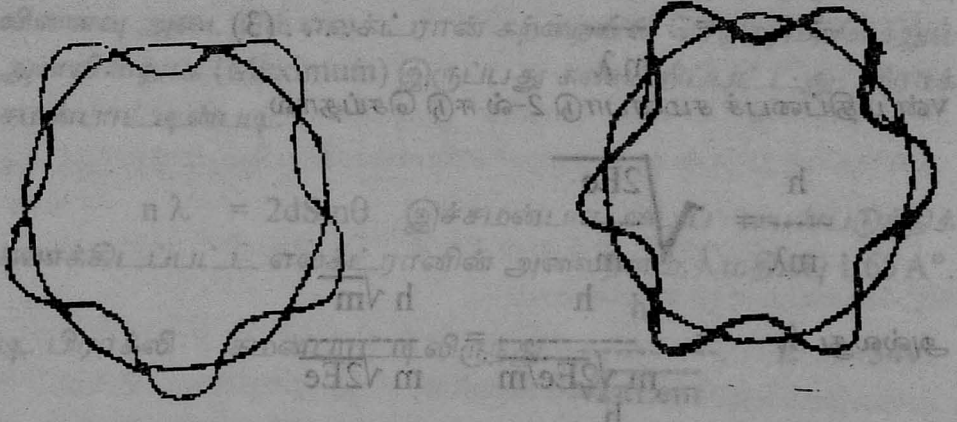
$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \ldots\ldots (2)$$

$$\text{அல்லது } n\lambda = \frac{nh}{mv} \quad \ldots\ldots (3)$$

$$\therefore 2\pi r = \frac{nh}{mv}$$

$$\text{அல்லது } mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

mvr என்பது எலக்ட்ரானின் கோண உந்தம். எனவே அலை இயக்கவியல் கருத்துப்படி குறிப்பிட்ட நிலை வட்டப் பாதைகளில் வழியாகத்தான் எலக்ட்ரான்கள் சுற்ற முடியும். இவ்வட்டப்பாதைகளின் கோண உந்தங்கள் $h/2\pi$ ன் முழுஎண் மடங்குகளாகும். போர் கொள்கையும் இந்த முடிவைத் தான் கொடுத்தது. ஆனால் போர் கொள்கையில் இம்முடிவுக்கு அறிமுறை அடிப்படை கிடையாது.



போர் வட்டப் பாதையில் டி-பிராக்லி அலை கச்சிதமாக விரிவுற்று அமைந்திருக்கிறது. இரண்டு படங்கள் n மதிப்பு மாறுபட்டிருத்தலைக் காட்டுகின்றன.

டி-பிராக்லி சமன்பாட்டை உறுதிப்படுத்தும், டேவிசன் ஜெர்மர் (Davisson and Germer) சோதனை

e என்ற மின்சுமை கொண்ட எலக்ட்ரான், E வோல்ட் மின்னழுத்த வேறுபாடு கொண்ட மின் தகடுகளுக்கிடையே செலுத்தப்பட்டு முடுக்கப்படுவதாகக் கொண்டால், இந்த எலக்ட்ரானின் இயக்க ஆற்றல் Ee ஆகும். இந்த இயக்க ஆற்றலை $\frac{1}{2} mv^2$ என்றும் குறிப்பிடலாம். எனவே,

$$\frac{1}{2} mv^2 = Ee \quad \ldots\ldots (1)$$

$$v^2 = \frac{2Ee}{m}$$

அல்லது $$V = \sqrt{\frac{2Ee}{m}} \quad \ldots\ldots (2)$$

டி. பிராக்லி சமன்பாட்டின்படி $$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$\therefore v = \frac{h}{m\lambda} \quad \ldots\ldots (3)$$

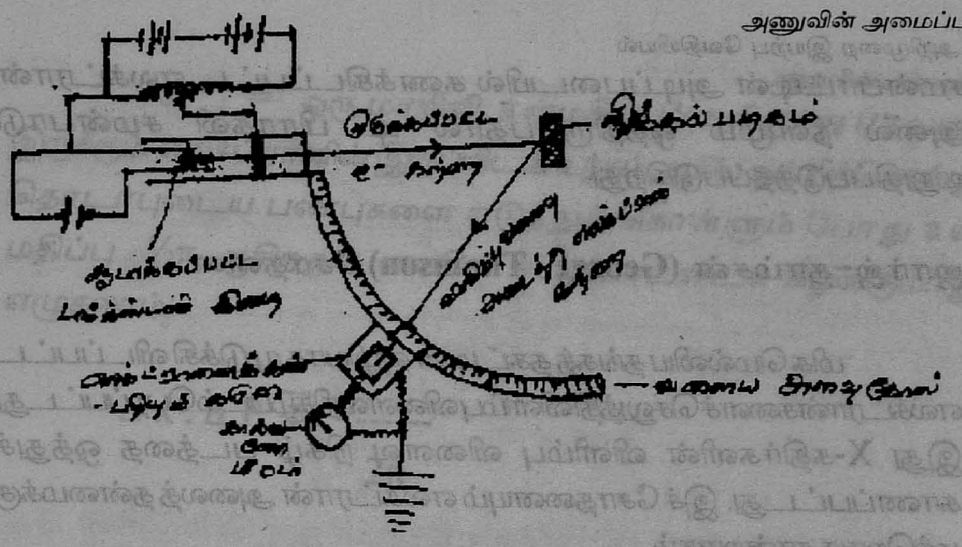
vன் மதிப்பைச் சமன்பாடு 2-ல் ஈடு செய்தால்

$$\frac{h}{m\lambda} = \sqrt{\frac{2Ee}{m}}$$

அல்லது $$\lambda = \frac{h}{m\sqrt{2Ee/m}} = \frac{h\sqrt{m}}{m\sqrt{2Ee}}$$

$$= \frac{h}{\sqrt{2Eem}}$$

h, m, E, e ஆகியவற்றின் மதிப்புகளிலிருந்து எலக்ட்ரானின் அலை நீளத்தைக் கணக்கிடலாம்.



டேவிசன் ஜெர்மர் ஆய்வுக்கருவியில் பயன்படுத்திய சாதனத்தில் சூடான டங்ஸ்டன் இழையிலிருந்து எலக்ட்ரான்கள் உமிழப்படுகின்றன. இவை மின்னழுத்த வேறுபாட்டின் ஊடாகச் செலுத்தப்படுகின்றன. இங்கு இவை அதிகமுடுக்கம் அடைகின்றன. ஒரு துளை வழியாகச் செலுத்திக் கற்றைகளாகத் தொகுத்து, ஒரு நிக்கல் படிகத்தின் மீது விழும்படி செய்தால் எலக்ட்ரான் கற்றை விளிம்பு விளைவு அடைகின்றது.

54 V மின்னழுத்தத்தில் 50° கோணத்தில் (θ) விளிம்பு விளைவு அடையும் எலக்ட்ரான் கற்றையின் செறிவு மீப்பெறும் அளவினதாக (Maximum) இருப்பது கண்டறிப்பட்டது. பிராக் சமன்பாட்டின்படி,

$n\lambda = 2dSin\theta$ இச்சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடப்பட்ட எலக்ட்ரானின் அலைநீளம், λ மதிப்பு 1.65 A°.

டி. பிராக்லி சமன்பாட்டிலிருந்து, $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi Eem}}$, E = 54v

ஆக இருக்கும்போது கணக்கிடப்பட்ட λ மதிப்பு 1.67 A°

சோதனை மூலம் பிராக் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திப் பெறப்பட்ட எலக்ட்ரான் அலை நீளமும், டி. பிராக்லி

சமன்பாட்டின் அடிப்படையில் கணக்கிடப்பட்ட எலக்ட்ரான் அலை நீளமும் ஒத்திருப்பதால் டி. பிராக்லி சமன்பாடு உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது.

ஜார்ஜ்-தாம்சன் (George - Thomson) சோதனை

மிக மெல்லிய தங்கத் தகட்டின் வழியாக முடுக்கி விடப்பட்ட எலக்ட்ரான்களைச்செலுத்தி விளிம்பு விளைவு நிகழ்படம் பெறப்பட்டது. இது X-கதிர்களின் விளிம்பு விளைவு நிகழ் படத்தை ஒத்துக் காணப்பட்டது. இச் சோதனையும் எலக்ட்ரான் அலைத் தன்மைக்கு மற்றொரு சான்றாகும்.

ஹைசன் பர்க்கின் ஐயப்பாடு தத்துவம் (Heisenberg's uncertainty Principle)

இக்கொள்கையின்படி, ஓர் எலக்ட்ரானின் இருக்குமிடம், அதன் உந்தம் ஆகிய இரண்டையும் ஒரே சமயத்தில் துல்லியமாகத் தீர்மானிக்க இயலாது.

ஒரு பொருளின் உந்தத்தையும், அதன் இருப்பிடத்தையும் ஒரே சமயத்தில் சரியாக மதிப்பிட முடியும் என்ற பழைய இயக்கவியல் தத்துவம் எலக்டரான் போன்ற சிறு துகள்களுக்குப் பொருந்தாது. எலக்ட்ரானின் இருப்பிடத்தைத் துல்லியமாக அளந்தால், அதன் உந்தத்தைச் சரியாக மதிப்பிட முடியாது.

ஐயப்பாடு தத்துவத்தை அளவறி முறைப்படி கீழ்க்கண்டவாறு குறிக்கலாம்.

$$\Delta x \times \Delta P \geq a h$$

இங்கு,

Δx = இருப்பிட அளவீட்டின் பிழை அல்லது ஐயப்பாடு

ΔP = உந்த அளவீட்டுப் பிழை

h = பிளாங்க் மாறிலி

a = ஒரு மாறிலி; a ன் மதிப்பு ¼π லிருந்து 1/π வரை இருக்கும். எலக்ட்ரானின் இருப்பிடம், உந்தம் ஆகிய ஒன்றிற்கொன்று தொடர்புடைய பண்புகளை எடுத்துக் கொள்ளும் போது a ன் மதிப்பு ½π ஆகிறது. எனவே சமன்பாட்டைக் கீழ்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\Delta x . \Delta P \geq \frac{h}{2\pi}$$

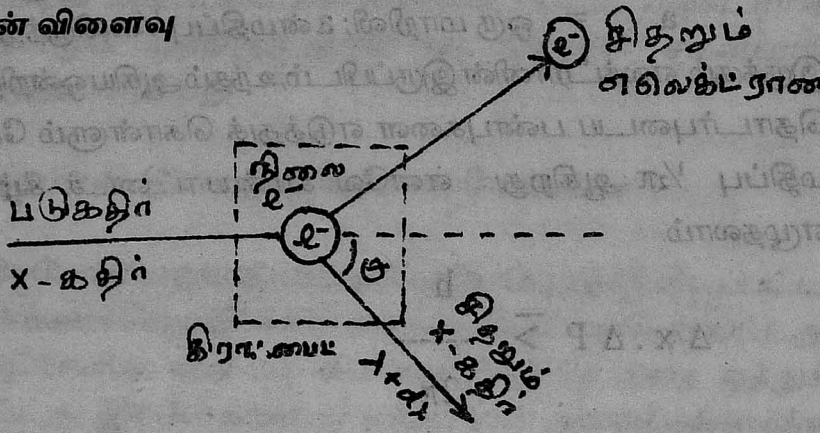
ஒரு சோதனையில் P என்னும் உந்தத்தின் அளவீட்டில் தவறு இல்லாதிருந்தால், ΔP ன் மதிப்பு மிகக் குறைவாக இருக்கும். அப்போது x ன் மதிப்பு ஐயப்பாடு உள்ளதாக இருக்கும். (x - உட்கருவிலிருந்து எலக்ட்ரான் இருக்கும் தூரம்). அதாவது Δx மதிப்பு மிக அதிகமாக இருக்கும். உந்த அளவையிலேற்படும் ஐயப்பாடு $\Delta P = \Delta v \times m$ Δ p ன் மதிப்பை ஹைசன்பர்க் சமன்பாட்டில் ஈடு செய்தால்

$$\Delta x . \Delta V m \geq \frac{h}{2\pi}$$

அல்லது $\Delta x . \Delta V \geq \frac{h}{2\pi m}$

எனவே Δ x . Δ p-ன் மதிப்பு துகளின் நிறையைப் பொறுத்து அமைகிறது. பொருளின் நிறை அதிகமானால் Δx . Δv-ன் மதிப்புக் குறைவாக இருக்கும். அதாவது, பொருளின் இருப்பிடத்தையும், அதன் உந்தத்தையும் ஐயப்பாடு இன்றி அளப்பது சாத்தியமாகிறது. ஆனால் எலக்ட்ரான் போன்ற குறைந்த எடையுள்ள துகளுக்கு ஐயப்பாடின்றி அளப்பது சாத்தியமாகாது.

காம்ப்டன் விளைவு



ஒற்றை நிறக் கதிர்வீச்சு ஏதேனும் ஒரு பொருளின் மீது பட்டுச் சிதறுமாயின், சிதறும் கதிரின் அலைநீளம் அதிகமாக இருக்கிறது என காம்டன் காட்டினார். மின்காந்தக் கதிர்வீச்சின் பழங்கொள்கையின் படி, சிதறும் கதிர்வீச்சின் அலைநீளம் மாறாதிருத்தல் வேண்டும். குறிப்பிட்ட அலைநீளம் (λ) கொண்ட X-கதிர்களை கிராஃபைட் பரப்பில் உள்ள நிலை எலக்ட்ரான் மீது மோதச் செய்யும் போது, சிறிது ஆற்றலை எலக்ட்ரானுக்கு வழங்குவதால், சிதறும் கதிரின் அலை நீளம் அதிகரிக்கிறது.

அலை நீள மாறுதல் ($d\lambda$) காம்ப்ட்டன் இடப்பெயர்ச்சி (Compton's shift) என்றழைக்கப்படும். சிதறும் கோணம் θக்கேற்ப $d\lambda$ அதிகரிக்கும்.

எனவே ஒரு பொருளின் மீது, ஒரு கதிர் வீச்சு பட்டு சிதறுண்டு அதிக அலைநீளமுள்ள கதிராக மாறுவது காம்ப்டன் விளைவு எனப்படும்.

மின்காந்தக் கதிர்வீச்சு பற்றிய பழங்கொள்கை இதற்குத் தக்க விளக்கமளிக்கவில்லை. குவாண்டம் கொள்கையின் படி, கதிர்வீச்சென்பது $h\gamma$ என்னும் ஆற்றலைக் கொண்ட ஒளித்துகள்களால் ஆனது. இந்த ஒளித்துகள்கள் பொருளைத் தாக்கும்போது, தம்முடைய ஆற்றலில் ஒரு பங்கைப் பரப்பிலுள்ள எலக்ட்ரான்களுக்குப் பரிமாறுகின்றன. பின் பல திசைகளிலும் சிதறுகின்றன. இந்த மோதல்கள் மீள்தன்மை உடையவை. அதிக

ஆற்றல். பெற்ற எலக்ட்ரான்கள் ஃபோட்டான்களைப் பின்னுந்திச் சிதறச் செய்யும். பின்னுந்தப்படும் ஆற்றல் சிதறும் கோணத்தை நிர்ணயிக்கிறது. சிறிது ஆற்றலைஇழந்த ஃபோட்டான்களின் அலைநீளம் அதிகரிக்கிறது. அதிகரித்த அலைநீளம் சிதறும் கோணத்தைச் சார்ந்தது.

$$d\lambda = \frac{2h}{mc} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

இதன்படி $d\lambda$ என்பது பொருளின் தன்மையையோ, படுகதிரின் அலை நீளத்தையோ சார்ந்ததல்ல.

i) $\theta = 0°$; $\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0$; $d\lambda = 0$

சிதறும் கோணம் 0° எனில் அலைநீளத்தில் மாற்றமில்லை.

ii) $\theta = 90°$; $\sin^2 \frac{\theta}{2} = \sin^2 45° = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{1}{2}$

$$d\lambda = \frac{2 \times 6.6256 \times 10^{-27} \times 1}{9.1091 \times 10^{-28} \times 3 \times 10^{10} \times 2} = 0.0242\ A°$$

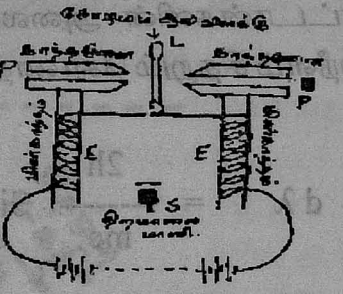
படுகதிருக்குச் செங்குத்தான திசையில் சிதறும் கதிர் வீசப்படும் போது $d\lambda$ என்பது காம்ப்டன் அலை நீளம் எனப்படுகிறது.

iii) $\lambda = 180°$; $\sin^2 \frac{\theta}{2} = \sin^2 90° = 1$

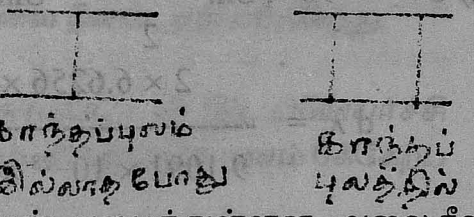
$$d\lambda = \frac{2h}{mc} \times 1 = 0.0482\ A°$$

0°- விலிருந்து 180°வரை சிதறும் கோணம் வேறுபடும் போது, 0°விலிருந்து 0.0482 A°வரை அலை நீளம் வேறுபடும்.

சீமன் விளைவு (Zeeman effect)

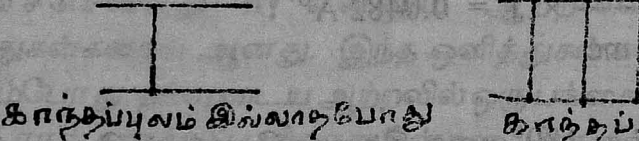


வரி நிறமாலை தரும் ஒளியின் மூலத்தைச் சக்தி வாய்ந்த காந்தப் புலத்தில் வைத்தால் வரிகளில் பிளவு ஏற்படுவதை சீமன் என்பவர் கண்டு பிடித்தார். இவ் விளைவு சீமன் விளைவு எனப்படும். EE என்னும் சக்தி வாய்ந்த காந்தத்தின் துருவங்களின் குறுக்கே PP என்பதாகத் துளையிடப்பட்டுள்ளது. இவற்றின் நடுவில் ஒளியின் மூலம் (சோடியம் ஆவி விளக்கு) வைக்கப்பட்டுள்ளது. உமிழப்படும் வரிசளை ஆராய நிறமானி (Spectoroscopes) 'S' பொருத்தப்பட்டுள்ளது. துருவத்திலுள்ள துளைகளின் வழியாக நோக்குங்கால் வரி இரண்டாகப் பிளவுபட்டிருப்பதைக் காணலாம்.



காந்தப் புலம் இல்லாத போது கிடைக்கும் வரியை விட அதிக அலை நீளத்தில் ஒன்றும், அதைவிடக் குறைந்த அலை நீளத்தில் ஒன்றுமாக, சமச்சீராக இரு வரிகள் அமைந்துள்ளன. அலை நீள வேறுபாடு சீமன் இடப்பெயர்ச்சி $d\lambda$ என்றழைக்கப்படுகிறது.

காந்தப்புலத்திற்குச் செங்குத்தாக நோக்குகையில் 3 வரிகளைக் காணலாம். காந்தப் புலத்திலில்லாத போது வரி இருக்கும் அதே அலைநீளத்தில் ஒன்றும், அதன் இருபுறமும் இரு கோடுகளும் அமைந்துள்ளன.



அதற்கென்று ஒதுக்கப்பட்ட கோண உந்தத்தை உடைய வட்டப்பாதையில் உள்ள ஓர் எலக்ட்ரான் ஒரு மின் வளையத்தைப் போன்றது. மின் வளையத்தைக் காந்தப்புலத்தில் வைத்தால்,

காந்தப் புலத்தில், அதன் திசையைப் பொறுத்து மின் வளையம் சுழற்றப்படும். காந்தப் புலத்தின் திசையில் எலக்ட்ரானின் கோண உந்தத்தின் பகுதிகள் கீழ்க்கண்டவாறு அமைந்திருந்தால், ஆற்றலைக் கணக்கிடலாம்.

$$\text{கோண உந்தம்} = m \times \frac{h}{2\pi}$$

$m = 0, \pm1, \pm2 \ldots .$ 'm' ன் மதிப்பிற்கேற்ப ஒவ்வொரு வரியும் பிளவடைகிறது. காந்தப்புலம் இல்லாத போது கிடைக்கும் ஒவ்வொரு வரியும் பல அலைநீளங்களில் புதிய வரிகளைக் காந்தப்புலத்தில் தோற்றுவிக்கிறது. இதுவே சீமன் விளைவாகும்.

$$\text{சீமன் விளைவு, } d\lambda = \pm \frac{He\lambda^2}{4\pi mc}$$

H - காந்தப்புலத்தின் திறன்
e - எலக்ட்ரானின் மின்னேற்றம்
m - " பொருண்மை
C - ஒளியின் திசைவேகம்
λ - காந்தப்புலத்தில் அல்லாத வரியின் அலைநீளம்

$$\text{இதிலிருந்து } e/m = \pm \frac{4\pi C\, d\lambda}{H\lambda^2}$$

இச்சமன்பாட்டின் சிறப்பை அறிய, குறிப்பிட்ட அலை நீளமுள்ள (λ) ஒளியைப் பயன்படுத்தி, அதில் விளையும் சீமன் விளைவை $d\lambda$ ஐக் கணக்கிட்டு, e/m கணக்கிடப்படுகிறது. இம்மதிப்பு, பிற முறைகளால் கிடைக்கும் e/m மதிப்புகளுடன் ஒத்துள்ளது.

அலைச்சமன்பாடும் அலைச்சார்பும் (Wave equation and Wave functions)

இயங்கும் எலக்ட்ரான் அலைத்தன்மை உடையது. ஆகையால் ஒலி அலை, ஒளி அலை போன்ற அலைகளுக்குப்

பயன்படுத்தும் அலைச்சமன்பாட்டை இதற்கும் பயன்படுத்தலாம். வெவ்வேறு இடங்களில் எலக்ட்ரானைக் கண்டுபிடிக்கும் உத்தேசத்தைத் (Probability) தெளிவுபடுத்த ஷ்ராடிஞ்சர் (Schrodinger) உருவாக்கிய சமன்பாடு அலைச்சமன்பாடாகும். நிலையான அலையை (Stationary Wave) அடிப்படையாகக் கொண்டு இது உருவாக்கப்பட்டது.

$$\psi = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \quad \ldots\ldots (1)$$

ψ = அலையின் வீச்சு (amplitude of the Wave)
A = மாறிலி λ = அலைநீளம்
x = குறிப்பிட்ட திசையில் அதன் பெயர்ச்சி

இச்சமன்பாட்டை வகைப்படுத்தினால்

$$\frac{d\psi}{dx} = A \frac{2\pi}{\lambda} \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \quad \ldots\ldots (2)$$

சமன்பாடு 2-ஐ மறுபடியும் வகைப்படுத்தினால்

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = A \frac{2\pi}{\lambda} \left[-\frac{2\pi}{\lambda} \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \right]$$

$$= -A \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \sin \frac{2\pi x}{\lambda}$$

ஆனால் சமன்பாடு 1-ன்படி $\psi = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda}$

$$\therefore \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2 \psi}{\lambda^2} = 0 \quad \ldots\ldots (3)$$

இச்சமன்பாடு x அச்சின் வழியாக ஒரு துகளின் இயக்கத்தை விளக்கும் சமன்பாடாகும்.

போர்க் கொள்கைப்படி, ஓர் எலக்ட்ரானின் மொத்த ஆற்றல் என்பது அதன் இயக்க ஆற்றல், நிலை ஆற்றல் ஆகியவற்றின் கூட்டுத் தொகையாகும்.

மொத்த ஆற்றல், $E = \text{இயக்க ஆற்றல்} + \text{நிலை ஆற்றல்}$

$$= \tfrac{1}{2} mv^2 + V \quad \ldots\ldots (4)$$

டி-பிராக்லி சமன்பாட்டின்படி, $mv = \frac{h}{\lambda}$

$$\therefore m^2 v^2 = \frac{h^2}{\lambda^2}$$

அல்லது $\tfrac{1}{2} mv^2 = \dfrac{h^2}{2 \lambda^2 m} \quad \ldots\ldots (5)$

சமன்பாடு 5இல் கிடைக்கும் $\tfrac{1}{2} mv^2$ன் மதிப்பை சமன்பாடு 4இல் பிரதியிட்டால்

$$E = \frac{h^2}{2 \lambda^2 m} + V$$

அல்லது $\dfrac{1}{\lambda^2} = \dfrac{2m}{h^2} [E - V] \quad \ldots\ldots (6)$

$\frac{1}{\lambda^2}$ மதிப்பைச் சமன்பாடு 3இல் பிரதியிட்டால்

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2 \psi 2m}{h^2} [E - V] = 0$$

அல்லது $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - V]\psi = 0 \ldots\ldots (7)$

சமன்பாடு 7 என்பது x-அச்சின் வழியாக ஒரு பரிமாணத்தில் எலக்ட்ரான் அலை இயக்கத்தைக் கருத்தில் கொண்டு பெறப்பட்டது. x, y, z என்னும் முப்பரிமாணத்தில்,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - V]\psi = 0 \ldots\ldots (8)$$

அல்லது $\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0$

இங்கு ∇^2 என்பது லாப்லாசியன் செயலி (Laplacian operator)

ஆகும். $\nabla^2 = \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2}$

ஷ்ராடிஞ்சர் சமன்பாடு ஓர் இரண்டாம் நிலை வகைக்கெழு சமன்பாடாகும். (Second order, differential equation). இதில் ψ - க்குப் பல தீர்வுகள் இருக்கும். இவற்றில் ஒரு சில தீர்வுகள் மட்டுமே உண்மையான தீர்வுகள் ஆகும். மற்றவை கற்பனையான தீர்வுகள்; அவை புறக்கணிக்கத் தக்கவை.

எந்தத் தீர்வுக்கான அலைச்சார்புகள் நிச்சயமானதாய், ஒற்றை மதிப்புடையதாய், தொடர்ச்சியானதாய் கிடைக்கப் பெறுகிறதோ, அந்தத் தீர்வே ஏற்றுக் கொள்ளத்தக்கதாகும். எல்லா வகையிலும் ஏற்றுக் கொள்ளக் கூடிய ψ ன் மதிப்பை, ஷ்ராடிஞ்சர் சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்து பெறப்பட்ட E ன் மதிப்புகள் ஐகன் மதிப்புகள் (Eigen values) எனப்படும். E ன் மதிப்பிற்கேற்ப ψ - யும் குறிப்பிட்ட மதிப்புகளைப் பெறும். ψ - ன் குறிப்பிட்ட மதிப்புகள் ஐகன் சார்புகள் (Eigen functions) எனப்படும்.

இந்த ஆற்றல் மதிப்புகளும், போர் கொள்கையில் சுட்டிக் காட்டிய ஆற்றல் மட்டங்களின் ஆற்றல் மதிப்புகளும் சமமானவை.

ψ - ன் முக்கியத்துவம்

i) x, y, z ஆகிய மூன்று ஆயங்களில் (Coordinate axis) எலக்ட்ரான் வெளிப்படுத்தும் வீச்சின் சார்பை ψ குறிக்கும்.

ii) ஆயத்தின் மதிப்பைப் பொறுத்து ψ நேர்க்குறி அல்லது எதிர்க்குறி கொண்டிருக்கலாம்.

ψ^2 ன் முக்கியத்துவம்

ஷ்டிராஞ்சர் சமன்பாட்டில் சில தீர்வுகள் நேர்க்குறி கொண்டனவாகவும், சில எதிர்க்குறி கொண்டனவாகவும் இருக்கும். ஆனால் ஒரிடத்தில் எலக்ட்ரான்களைக் காண்பதற்கான நிகழ்ச்சித் தகவு எப்போதும் நேர்க்குறி கொண்டதாக இருக்க வேண்டும். எனவே எலக்ட்ரானின் நிகழ்ச்சித் தகவைக் குறிப்பதற்கு ψ உகந்ததாக இருப்பதில்லை. ψ^2 மதிப்பே பயன்படுகிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட நேரத்தில், ஒரு குறிப்பிட்ட இடத்தில் எலக்ட்ரானைக் காண்பதற்கு உள்ள நிகழ்ச்சித் தகவை, அவ்விடத்தின் மதிப்புக் குறிக்கிறது.

ஷ்ராஞ்சர் சமன்பாட்டின் முக்கியத்துவம்

முதன்மை, துணை, காந்த குவாண்டம் எண்கள் ஷ்டிராஞ்சர் சமன்பாட்டிலிருந்து இயல்பாக வருவிக்கப்படுகின்றன. அளந்தறியக் கூடிய அணுவின் பண்புகளும் சமன்பாட்டில் சரியாக விளக்கப்பட்டுள்ளன. உதாரணமாகக் உட்கருவிலிருந்து குறிப்பிட்ட குவாண்டம் நிலையில் இருக்கக்கூடிய எலக்ட்ரானின் தூரம், எலக்ட்ரான் சுழலும் சராசரி திசைவேகம் ஆகிய பண்புகளைச் சமன்பாடு தெளிவாக்குகிறது. போர் அணுவின் ஆரமும், எலக்டரான் திசை வேகமும் இவற்றை ஒத்துள்ளன

ஆனால் போர் கணக்கிட்ட திசைக்கோண உந்த மதிப்பிற்கும், அலைச்சமன்பாடு மூலம் அறிந்த திசைக்கோண உந்தத்திற்கும் வேறுபாடு உள்ளது.

ஹைட்ரஜன் அணுவிலுள்ள எலக்ட்ரானின் ஆற்றலை அலைச் சமன்பாட்டை பயன்படுத்திக் காணுதல்

—e மின்னேற்றம் கொண்ட எலக்ட்ரான் நேர்மின்னேற்றம் கொண்ட உட்கருவைச் சுற்றிச் சுழல்கிறது. இதன் நிலையாற்றல்,

$$V = \frac{-e^2}{r}$$

இதனை ஷ்டிராஞ்சர் அலைச் சமன்பாட்டில் புகுத்தினால்,

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[E - \left(\frac{-e^2}{r}\right)\right]\psi = 0$$

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[E + \frac{e^2}{r}\right]\psi = 0$$

இச்சமன்பாட்டிற்கான தீர்வினைக் காணும்போது எலக்டரானின் மொத்த ஆற்றல் E என்பது பின்வருமாறு பெறப்படுகிறது.

$$E = \frac{-2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}$$

இது ஹைட்ரஜன் அணுவிற்கான மொத்த ஆற்றலுக்கு போர் ஏற்கெனவே கண்ட முடிவாகும். எனவே ஹைடிரஜனைப் பொறுத்தவரை அலை இயக்கவியல் கொள்கையும் போர் கொள்கையும் ஒரே முடிவைத் தருகின்றன. இம்முடிவுகள்

சோதனை மூலம் கிடைத்த ஆற்றல் மதிப்பையும் ஒத்துள்ளன. ஆனால் ஹீலியம் போன்ற அணுக்களைக் கருதும் போது அலை இயக்கவியல் கொள்கை மட்டுமே சரியான முடிவுகளைத் தருகிறது. போர் கொள்கை தவறான மதிப்புகளைத் தருகிறது.

அணு ஆர்பிட்டால்கள் (atomic orbitals)

அலைச் சமன்பாட்டைத் தீர்வு காண்கையில் எலக்ட்ரான் இருக்கக்கூடிய நிகழ்தகவைக் குறிக்கும் இடங்களைத் தருகிறது. இவ்விடங்களில் எலக்டரான்களைக் கண்டுபிடிக்கக் கூடிய சாத்தியக் கூறு அதிகம். இந்த மின்னோட்ட மண்டலங்கள் மின்னோட்ட மேகங்கள் எனப்படுகின்றன. அணுவிலுள்ள எலக்டரான் ஓய்வின்றி அதிர்ந்து கொண்டும், ஒழுங்கின்றி இயங்கிக் கொண்டும் இருந்த போதிலும், இந்த மேகத்தின் எல்லைக்குள் பெரும்பாலும் அடங்கும் நிகழ்தகவு உள்ளது.

குறிப்பிட்ட ஆற்றலை உடைய எலக்ட்ரானைக் கண்டுபிடிக்கக் கூடிய மிக அதிக சாத்தியக் கூறுடைய முப்பரிமான மண்டலம் ஆர்பிட்டால் என்றழைக்கப்படும். ஒவ்வொரு ஆர்பிட்டாலிலும் உள்ள எலக்ட்ரானின் ஆற்றல் குறிப்பிட்ட மதிப்புடையதாக இருக்கும். இவ்வாறு குறிப்பிட்ட ஆற்றல் கொண்டமைந்து கருவைச் சூழ்ந்திருக்கும் எலக்ட்ரான் அலைக்கு அளவு, வடிவம், திசை ஆகியவை உண்டு.

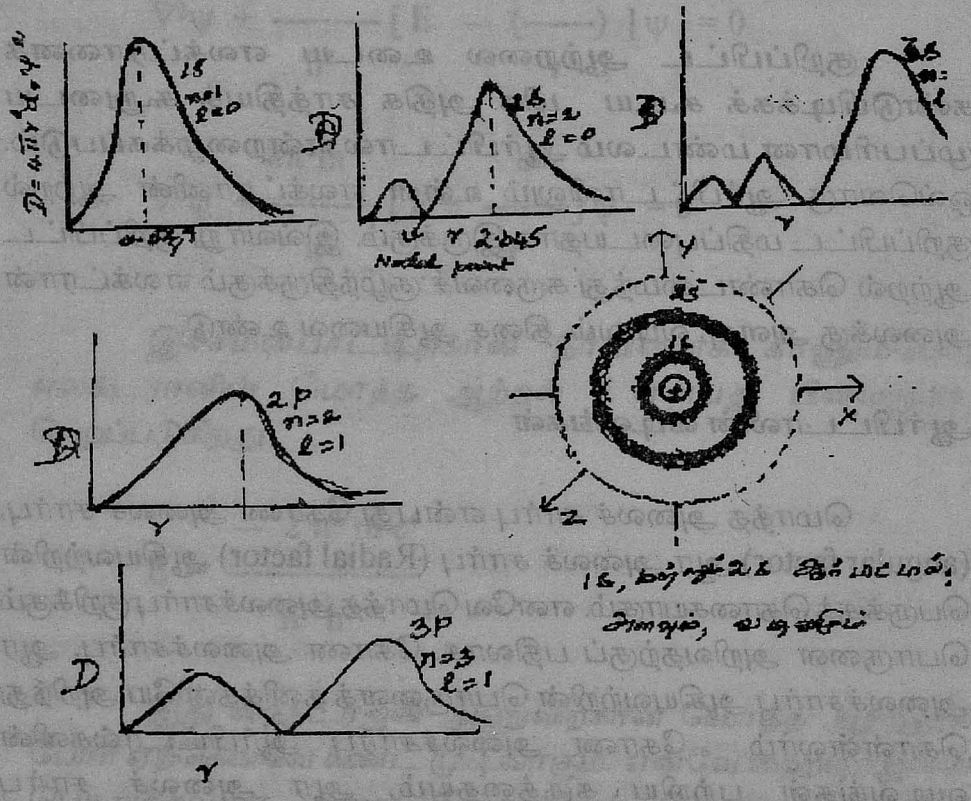
ஆர்பிட்டாலின் வடிவங்கள்

மொத்த அலைச் சார்பு என்பது கோண அலைச் சார்பு, (angular factor) ஆர அலைச் சார்பு (Radial factor) ஆகியவற்றின் பெருக்குத் தொகையாகும். எனவே மொத்த அலைச்சார்பு குறிக்கும் பொருளை அறிவதற்குப் பதிலாக, கோண அலைச்சார்பு, ஆர அலைச்சார்பு ஆகியவற்றின் பொருளைத் தனித்தனியே அறிந்து கொள்ளலாம். கோண அலைச்சார்பு ஆர்பிட்டால்களின் வடிவங்கள் பற்றிய கருத்தையும், ஆர அலைச் சார்பு ஆர்பிட்டால்களின் அளவு பற்றிய கருத்தையும் தருகின்றன.

அதாவது ஆர அலைச்சார்பு உட்கருவிலிருந்து ஏதேனும் ஒரு தூரத்தில் எலக்ட்ரானைக் காண்பதற்கான நிகழ்ச்சித் தகவைக் குறிக்கிறது.

கோண அலைச்சார்பு ஒரு குறிப்பிட்ட திசையில் எலக்ட்ரானைக் காண்பதற்கான நிகழ்ச்சித் தகவைக் குறிக்கிறது.

ஆர்பிட்டாலின் ஆரப் பங்கீட்டுத் தகவை (Radial probability distribution) அறிந்து கொள்ள $D = 4\pi r^2 dr\psi^2$ என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தலாம். இதற்கேற்ப உட்கருவிலிருந்து எலக்ட்ரான் உள்ள ஆரத்திற்கு எதிராக ஆரப் பங்கீட்டுத் தகவை கொண்டு வரைபடம் வரைந்தால் கீழ்க்காணும் வரைகோடு கிடைக்கும். இவ்வரைகோடுகளின் அமைப்பிலிருந்து நாம் அறிவது:



1) ஓர் எலக்ட்ரானை உட்கருவில் காண்பதற்கான நிகழ்ச்சித் தகவு பூஜ்யம்.

2) ஓர் எலக்ட்ரானைக் காண்பதற்கான நிகழ்ச்சித் தகவு உட்கருவிலிருந்து ஒரு குறிப்பிட்ட தூரத்தில் மீப்பெறும் அளவினதாக உள்ளது. எ.கா:

1s எலக்ட்ரான்களைக் காண்பதற்கான தகவு உட்கருவிலிருந்து 0.529 A° அளவில் மீப்பெரும் அளவினதாக உள்ளது. இது போரின் முதல் ஆற்றல் மட்டத்துக்கான ஆரம் ஆகும். எனவே 1s ஆர்ப்பிட்டாலைப் பொறுத்த வரை அலை இயக்கவியல் கொள்கையும் போர் கொள்கையும் ஒரே முடிவைத் தருகின்றன.

3) உட்கருவிலிருந்து வெகு தூரத்திலும் எலக்ட்ரானைக் காண்பதற்கான தகவு உள்ளது. ஆனால் இத்தகவின் அளவு மிக மிகக் குறைவாகும்.

4) 2s, 3s, 3p ஆர்பிட்டால்களுக்கான வரைபடம் ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட மீப்பெரும் அளவைக் கொண்டுள்ளது. இந்த எலக்ட்ரான்கள் உட்கருவிற்கு மிக அருகில் சிறிது நேரம் காணப்படுகிறது என்பதைக் குறிக்கிறது. இது ஊடுருவல் விளைவு (penetrating effect) எனப்படும். இந்த ஊடுருவல் விளைவின் காரணமாக 2s எலக்ட்ரான்கள், 2p எலக்ட்ரான்களை விட அதிகமாகக் கருவை நோக்கி ஈர்க்கப்படுகின்றன. எனவே 2s எலக்ட்ரான்கள் 2p எலக்ட்ரான்களை விடக் குறைந்த ஆற்றலும், அதிக நிலைப்புத் தன்மையும் பெற்றுக் காணப்படுகின்றன.

5) எலக்ட்ரானைக் காண்பதற்கான நிகழ்ச்சித்தகவு அற்ற புள்ளி நோடல் புள்ளி (Notal Point) எனப்படும். 1s ஆர்பிட்டாலில் நோடல் புள்ளி இல்லை. 2s ஆர்பிட்டாலில் 1 நோடல் புள்ளியும், 3s ஆர்பிட்டாலில் 2 நோடல் புள்ளிகளும் உள்ளன.

கோண அலைச் சார்பிலிருந்து ஆர்பிட்டால்களின் வடிவங்கள் பெறப்படுகின்றன.

ஹைட்ரஜனிலுள்ள s ஆர்பிட்டாலுக்கான கோண அலைச்சார்பு θ, φ ஆகிய கோணங்களைப் பொறுத்து அமைவதில்லை. எனவே உட்கருவிலிருந்து எந்த ஒரு திசையிலும் எலக்ட்ரானைக் காண்பதற்கான வாய்ப்பு சமமாக உள்ளது. அதாவது s ஆர்பிட்டால்கள் கோள வடிவம் கொண்டுள்ளன. s ஆர்பிட்டால் கோள வடிவத்துடன் சீர்மைத் தன்மை பெற்றிருப்பதால் இது காந்தப் புலனால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. ஆகவே இதற்குத் திசைப் பண்பு கிடையாது.

K ஷெல்லில் உள்ள s ஆர்பிட்டாலை ($n = 1; l = 0$) 1s ஆர்பிட்டால் எனக் குறிக்கிறோம். L ஷெல்லிற்கு $n = 2; l = 0,1$. எனவே இதில் ஒரு s ஆர்பிட்டாலும், ஒரு 'p' ஆர்பிட்டாலும் உள்ளன. இவற்றை 2s, 2p ஆர்பிட்டால்கள் எனக் குறிக்கிறோம். 2s ஆர்பிட்டால் 1s ஆர்ப்பிட்டால் போலவே கோள வடிவுடையதாகவும், சீர்மைத் தன்மை கொண்டதாகவும் இருக்கிறது. ஆனால் 2s ஆர்பிட்டால் உட்கருவிலிருந்து 1s ஆர்பிட்டாலை விட அதிக தூரத்தில் உள்ளது. இவ்விரண்டு ஆர்பிட்டால்களுக்கிடையேயுள்ள பகுதியில் எலக்ட்ரானைக் காணும் தகவு, உட்கருவின் தகவை நெருங்குகிறது. இந்த பூஜ்ய எலக்ட்ரான் அடர்த்தி கொண்ட பகுதி நோடல் தளம் (Nodal Plane)என்றழைக்கப்படும்.

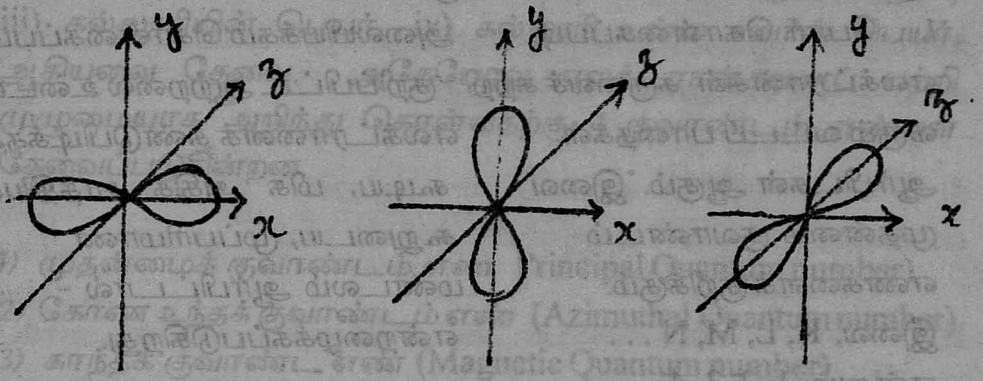
$n = 3$ ஆக இருக்கும்போது $l = 0, 1, 2$; அதாவது 3s, 3p, 3d ஆர்பிட்டால்கள் உள்ளன.

p ஆர்பிட்டாலின் வடிவம்

p ஆர்பிட்டாலுக்கான கோண அலைச்சார்பு θ φ ஆகிய கோணங்களைப் பொறுத்து அமைகிறது. இவற்றின் மதிப்புகளை

வரைபடமாக வரைந்தால் p ஆர்பிட்டாலுக்கு இருமுனை பளு அமைப்பு (dump-Bell) வடிவம் கிடைக்கிறது.

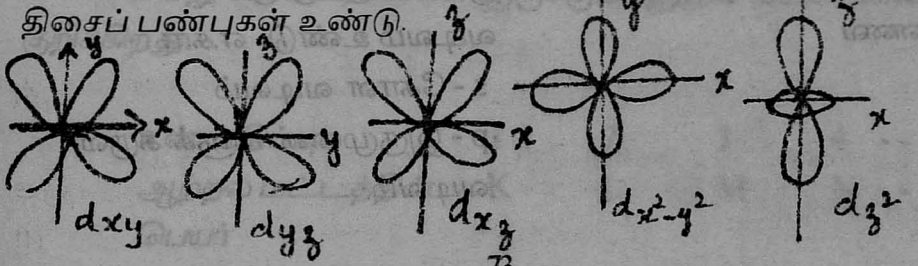
p ஆர்பிட்டாலின் l மதிப்பு 1. இதற்குக் காந்த குவாண்டம் எண்கள் 3 (—1, 0, +1). எனவே p ஆர்பிட்டாலை Px, Py, Pz என 3 வகையாகப் பகுக்கலாம். Px ஆர்பிட்டால் x-அச்சைச் சுற்றிச் சமச்சீர் உடையது. இது போன்றே Px, Pz ஆர்ப்பிட்டால்கள் y, z அச்சுக்களைச் சுற்றிச் சமச்சீர் உடையவை. மூன்று p



ஆர்பிட்டால்களும் அவற்றின் சமச்சீர் அச்சுக்களின் திசையைத்தவிர மற்ற எல்லாவகைகளிலும் ஒன்றை ஒன்று ஒத்துள்ளன. இவை ஒத்த ஆற்றலையும் வடிவத்தையும் உடையவை. எனவே இவை மூன்றும் மூன்று சம ஆற்றல் ஆர்பிட்டால்கள் (Three - fold degenerate orbitals) என்றழைக்கப்படுகின்றன.

d-ஆர்பிட்டால்களின் வடிவங்கள்

l = 2 என்ற d ஆர்பிட்டால்களுக்கு 5m மதிப்புகள் உண்டு. அவை —2, —1, 0, +1, +2 ஆகும். எனவே மொத்தம் 5d ஆர்பிட்டால்கள் உள்ளன. இவற்றின் வடிவங்கள் மேலும் சிக்கலானவை. இவற்றுக்கும் p ஆர்பிட்டால்களைப் போல திசைப் பண்புகள் உண்டு.



இந்த 5d ஆர்பிட்டால்களும் ஐந்து சம ஆற்றல் ஆர்பிட்டால்கள் (Five-Fold degenerate orbitals) ஆகும்.

ஆர்பிட்டுக்கும் ஆர்பிட்டாலுக்குமிடையே உள்ள வேறுபாடுகள்

ஆர்பிட் (Orbit)	ஆர்பிட்டால் (Orbital)
1. போர் கொள்கைப்படி எலக்ட்ரான்கள் கருவைச் சுற்றி வரும் வட்டப் பாதைகள் ஆர்பிட்கள் ஆகும். இவை முதன்மை குவாண்டம் எண்களைக் குறிக்கும். இவை, K, L, M, N . . . என்றும், 1, 2, 3, 4 . . . . என்றும், அழைக்கப்படுகின்றன.	அலையியக்கம் கொள்கைப்படி குறிப்பிட்ட ஆற்றலை உடைய எலக்ட்ரானைக் கண்டுபிடிக்கக் கூடிய, மிக அதிக சாத்தியக் கூறுடைய, முப்பரிமாண மண்டலம் ஆர்பிட்டால் - என்றழைக்கப்படுகிறது.
2. கருவிலிருந்து எலக்ட்ரான் காணப்படக்கூடிய தூரத்தை துல்லியமாகக் கூறக்கூடிய இடம் ஆர்பிட்.	எலக்ட்ரான் அலைப்பண்பு உடையதால் எலக்ட்ரான் காணப்படுமிடத்தைத் துல்லியமாகக் கூற இயலாது.
3. ஆர்பிட்டில் காணப்படக் மொத்த எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையை என்ற $2n^2$ வாய்ப்பாட்டை பயன்படுத்திக் கண்டறியலாம்	ஆர்பிட்டாலில் மொத்தம் இரண்டு எலக்ட்ரான்கள் தான் இருக்க முடியும். அதுவும் எதிரெதிர்சுழற்சியுடையவை
4. ஆர்பிட் வட்ட வடிவம் உள்ளவை	ஆர்பிட்டாலுக்குக்குறிப்பிட்ட வடிவம் உண்டு. எ.கா: s - கோள வடிவம் p - இருமுனை பலூக் கருவி வடிவம்.

குவாண்டம் எண்கள் (Quantum numbers)

வெவ்வேறு ஆற்றல் மட்டங்களிலுள்ள எலக்ட்ரான்களை வேறுபடுத்திக் காண்பதற்குக் குவாண்டம் எண்கள் உதவுகின்றன.

ஒரு கல்லூரியில் பயிலும் மாணவனின் முழுமையான விலாசத்தைக் கூற i) மாணவனின் பெயர் ii) பயிலும் வகுப்பு iii) கல்லூரியின் பெயர் iv) கல்லூரி உள்ள ஊரின் பெயர், ஆகியவை தேவை. அதேபோல எலக்ட்ரான்களைப் பற்றி முழுமையாக அறிந்து கொள்வதற்கு 4 குவாண்டம் எண்கள் தேவைப்படுகின்றன.

1) முதன்மைக் குவாண்டம் எண் Principal Quantum number)
2) கோண உந்தக் குவாண்டம் எண் (Azimuthal Quantum number)
3) காந்தக் குவாண்ட எண் (Magnetic Quantum number)
4) சுழற்சிக் குவாண்ட எண் (Spin Quantum number)

முதன்மைக் குவாண்ட எண் (n) (Principal Quantum number)

போர் கொள்கையின்படி, அணுவிலுள்ள எலக்ட்ரான்கள் குறிப்பிட்ட ஆற்றல் மட்டங்களில் மட்டுமே சுழல்கின்றன. இவை வட்டப்பாதைகள் அல்லது ஆர்பிட்கள் (Orbits) எனப்படுகின்றன. இவை n = 1, 2, 3, 4 .... முதலிய எண்களால் குறிக்கப்படுகின்றன.

முதன்மை குவாண்டம் எண்ணிலிருந்து தெரிய வரும் விவரங்கள்

1) 'n' என்பது எலக்ட்ரான்கள் இருக்கும் ஆற்றல் மட்டங்களைக் குறிக்கிறது.

n ன் மதிப்பு	1	2	3	4	----
ஆற்றல் மட்டத்தின் பெயர்	K	L	M	N	----

2) எலக்ட்ரான் கருவிலிருந்து எவ்வளவு தூரத்திலிருக்கிறது என்பதை n மதிப்புக் குறிக்கிறது. 'n' ன் மதிப்பு அதிகரிக்க, அதிகரிக்க எலக்ட்ரான்கள் கருவை விட்டு விலகிச் செல்கின்றன.

n-ன் மதிப்பு $1 < 2 < 3 < 4$ ----

ஆர்பிட்டின் ஆரமதிப்பு $r_1 < r_2 < r_3 < r_4$ ----

nன் மதிப்பு ஆர்பிட்டின் ஆரத்தை, அதாவது எலக்ட்ரான் மேகக் கூட்டத்தின் பருமனைக் குறிக்கிறது.

3) 'n' ன் மதிப்பு எலக்ட்ரான் ஆற்றலை நிர்ணயிக்கிறது. எ.கா: ஹைட்ரஜன் அணுவின் எலக்ட்ரான் ஆற்றலை

$$E = \frac{-2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}$$ என்ற சமன்பாட்டைக் கொண்டு கணக்கிடலாம்.

இங்கு n மதிப்பு மட்டுமே மாறக் கூடியது. 'n'ன் மதிப்பு அதிகரிக்க, அதிகரிக்க E-ன் மதிப்பு அதிகரிக்கிறது. (∴ எதிர்க் குறி)

n மதிப்பு $1 < 2 < 3 < 4$ ----

E மதிப்பு $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$ ----

4) 'n' ன் மதிப்பிலிருந்து ஒவ்வோர் ஆற்றல் மட்டத்திலும் இருக்க வேண்டிய மொத்த எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையை $2n^2$ என்ற வாய்பாட்டைக் கொண்டு கண்டறியலாம்.

ஆற்றல் மட்டம்	K	L	M	N
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4

மொத்த எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை $2n^2$ $2\times1^2=2$ $2\times2^2=8$ $2\times3^2=18$ $2\times4^2=32$

துணை குவாண்டம் எண் (azimuthal Quantum number) (l)

பகுப்புத் திறன் அதிகம் கொண்ட கருவியினால் ஆராயும்போது, ஹைட்ரஜன் நிறமாலையில் காணப்படும் ஒவ்வொரு வரியும் நெருக்கமாக அமைந்த பல நுண்ணிய வரிகளின் தொகுப்பு எனத் தெரிய வரும். இது ஒவ்வோர் ஆற்றல் மட்டத்திலும் பல உள்மட்டங்கள் (Sub-Levels) உண்டு என்பதையும், அவை ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்று ஆற்றலால் சிறிய அளவு வேறுபடுகின்றன என்பதையும் காட்டுகிறது. இந்த உள் மட்டங்களைக் குறிப்பிட கோண உந்தக் குவாண்டம் எண் என்ற புதிய குவாண்டம் எண் (*l*) பயன்படுத்தப்படுகிறது. இது வட்டப் பாதையின் வடிவத்துடன் தொடர்புடையது. இதன் மதிப்புகள் முதன்மை குவாண்டம் எண்ணைப் பொறுத்தவை. முதன்மை குவாண்டம் எண் 'n' என்றால் 1ன் மதிப்புகள் 0, 1, 2, ... (n-1)ஆகும்.

l மதிப்பிலிருந்து தெரியவரும் விவரம்

1. '*l*' ன் ஒவ்வொரு மதிப்பும் ஒரு ஆர்பிட்டாலைக் குறிக்கும். இவை s, p, d, f (Sharp, Principle, diffuse, fundamental என்ற நிறநிரல் தொடரிலிருந்து பெறப்பட்ட எழுத்துக்களாகும்) என அழைக்கப்படுகின்றன.

l ன் மதிப்பு	0	1	2	3	----
உப ஆற்றல் மட்டங்கள்	s	p	d	f	----

எனவே '*l*' மதிப்பு ஒரு குறிப்பிட்ட எலக்ட்ரான் எந்த உப ஆற்றல் மட்டத்திலுள்ளது என்பதைக் குறிக்கிறது. ஒரே ஆற்றல் மட்டத்திலுள்ள உபஷெல்களின் ஆற்றல் கீழ்க்காணும் வரிசையில் அமைகிறது.

s ⟨ p ⟨ d ⟨ f

2. l ன் மதிப்பு எலக்ட்ரான் மேகக் கூட்டத்தின் வடிவமைப்பைக் கூறுகிறது.

உபஷெல்கள்	s	p
வடிவமைப்பு	கோளவடிவம்	இருமுனை பளு வடிவம்

3. ஒவ்வொரு முதன்மைக் குவாண்டம் எண்ணுக்கும் n உபஷெல்கள் உண்டு. அவற்றைக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிக்கலாம்.

K	L	M	N
1s	2s, 2p	3s, 3p, 3d	4s, 4p, 4d, 4f
1	2	3	4

4. ஒவ்வொரு உபஷெல்லிலுமுள்ள எலக்ட்ரான்களின் உச்ச எண்ணிக்கை

உபஷெல்	s	p	d	f
எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை	2	6	10	14

5. கருவைச் சுற்றி எலக்ட்ரான் சுழலும் சுழற்சியால் ஏற்படும் கோண உந்தத்தின் மதிப்பை 1 மதிப்பிலிருந்து தெரிந்து கொள்ளலாம். எனவேதான் இந்தக் குவாண்டம் எண்ணைக் கோண உந்தக் குவாண்டம் எண் (angular momentum quantum number) or (azimuthal quantum number) என்றழைக்கிறோம்.

காந்தக் குவாண்டம் எண் (m) (Magnetic Quantum number)

காந்தப்புலத்தில் நிறமாலை வரியினுள் அமைந்த உள்வரிகள் மேலும் பிரிவடைகின்றன. (சீமன் விளைவு). இது உள்-துணை-ஆற்றல் மட்டங்கள் ஒவ்வொன்றும் காந்தப் புலத்தால் பிரிக்கப்படுகின்றன என்பதைக் காட்டுகிறது. இதை அடிப்படையாகக் கொண்டு காந்த குவாண்டம் எண் (m) அறிமுகப் படுத்தப்பட்டுள்ளது. இது ஆர்பிட்டால்களின் திசைச் சார்பினைக்

குறிக்கிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட ℓ மதிப்பிற்குத் தொடர்புடைய m மதிப்பு $-\ell, +\ell$ ஆகிய இரண்டிற்கும் இடைப்பட்ட அனைத்து மதிப்புகளின் மொத்த எண்ணிக்கை $(2\ell+1)$ ஆகும்.

துணை குவாண்ட எண் (ℓ)	காந்த குவாண்ட எண்(m) மதிப்பு	ஆர்பிட்டால் பெயரும், எண்ணிக்கையும்	ஆர்பிட்டாலிவுள்ள எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை
0	0	s	2
1	-1,0,+1	Px, Py, Pz	2,2,2 (6)
2	-2,-1,0, +1,+2	dxy	2
		dyz	2
		dzx	2 (10)
		$dx^2 y^2$	2
		dz^2	2
3	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3	7f	$7 \times 2 = 14$

ஆர்பிட்டால்கள்

சுழற்சிக் குவாண்ட எண் (s) (Spin quantum number)

எலக்ட்ரான் தன்னுடைய அச்சிலேயே சுழல்வதை இது எடுத்துக் காட்டுகிறது. இது எலக்ட்ரானின் உள்ளார்ந்த காந்தக் குணத்தால் உண்டாவது. மின்னேற்றப்பட்ட துகள் ஒன்று, தன்னைத்தானே சுழற்றிக் கொள்ளும்போது ஒரு சிறு காந்தமாகச் செயல்படுகிறது. இந்தச் சுழற்சி குவாண்ட எண்ணிற்கு 2 மதிப்புகள் உண்டு; அவை $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$. அதாவது, சுழற்சிக் குவாண்ட எண் ஒரு திசை அல்லது அதற்கு நேர் எதிர்த் திசையில் செயல்படுகிறது. ஒரே திசையில் சுழற்சியுடையவை இணைச் சுழற்சியுடையவை என்றும் எதிரெதிர் திசையில் சுழல்பவை எதிர்ச் சுழற்சி உடையவை என்றும் கூறப்படும்.

எனவே ஓர் அணுவிலுள்ள ஒரு குறிப்பிட்ட எலக்ட்ரானை வரையறுக்க, அந்த எலக்ட்ரானுடைய 4 குவாண்டம் எண்களும் தெரிந்திருத்தல் வேண்டும்.

n - ஆர்பிட்டாலின் அளவு
l - ஆர்பிட்டாலின் வடிவம்
m - ஆர்பிட்டாலின் திசைச் சார்பு
s - எலக்ட்ரான் சுழற்சி

பௌலியின் தவிர்கைத் தத்துவம் (Pauli's Exclusion Principle)

'ஓரணுவில் எந்த இரண்டு எலக்ட்ரான்களும் எல்லா நான்கு குவாண்ட எண்களுக்கும் ஒத்த மதிப்புகளைப் பெற்றிருக்க முடியாது' என்பது பௌலியின் தவிர்க்கதைத் தத்துவமாகும்.

எலக்ட்ரான்கள் முதல் 3 குவாண்ட எண்களுக்கு (n , l , m) ஒத்த மதிப்புகளைப் பெற்றிருந்தால், அவைகளின் நான்காவது குவாண்ட எண் (S) மாறுபட்டிருக்க வேண்டும். சான்றாக K ஷெல்லை எடுத்துக் கொண்டால், அதிலுள்ள 2 எலக்ட்ரான்களும் ஒத்த (n , l , m) (1, 0, 0) மதிப்புகளைப் பெற்றுள்ளன. ஆனால் அவைகளின் சுழற்சி குவாண்ட எண் (s) மாறுபட்டுள்ளது.

முதல் எலக்ட்ரான் $n=1 \quad l=0 \quad m=0 \quad s=+1/2$

இரண்டாவது எலக்ட்ரான் $n=1 \quad l=0 \quad m=0 \quad s=-1/2$

$l = 0$ ஆனதால் k ஷெல்லிலுள்ள 2 எலக்ட்ரான்களும் ls ஆர்பிட்டாலில் இருக்க வேண்டுமென்று அறிகிறோம். இவ்வாறு பௌலியின் தவிர்க்கைத் தத்துவம் ஓர் ஆர்பிட்டாலில் 2 எலக்ட்ரான்வரை இடங்கொள்ளலாம் என்பதைக் காட்டுகிறது.

இந்த அடிப்படையில் கருதினால் n=2, l=1, m=—1, 0, +1 மதிப்புகளை உடைய 2p மட்டத்தில் மொத்தம் 3 ஆர்பிட்டால்கள் இருப்பதும், அவற்றில் 6 எலக்ட்ரான்கள் வரை இடங் கொள்ளலாம் என்பதும் தெரிகிறது. இந்த 6 எலக்ட்ரான்களின் குவாண்ட எண்களின் விவரம் வருமாறு:

எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை	n மதிப்பு	l மதிப்பு	m மதிப்பு	s மதிப்பு
1	2	1	—1	+½
2	2	1	—1	—½
3	2	1	0	+½
4	2	1	0	—½
5	2	1	+1	+½
6	2	1	+1	—½

ஹீண்ட் விதி (Hund's rule of maximum multiplicity)

குறிப்பிட்ட வகை சம ஆற்றல் ஆர்பிட்டால்களில் ஒற்றை ஒற்றையாக எலக்ட்ரான்கள் எல்லா ஆர்பிட்டால்களிலும் நிரம்பிய பின்னரே, எதிரெதிர் சுழற்சி கொண்ட எலக்ட்ரான்கள் ஜோடி சேர ஆரம்பிக்கின்றன.

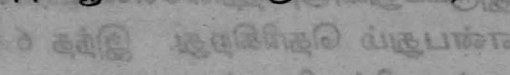
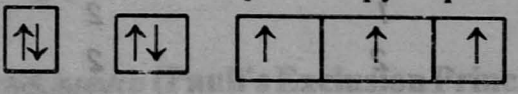
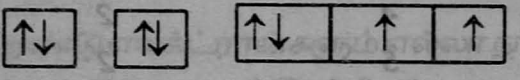
அல்லது

ஒரு உபஷெல்லை எடுத்துக் கொண்டால் அதனுடைய எல்லா ஆர்பிட்டால்களும் ஒரு எலக்ட்ரான் பெறும்வரை, அதன் எந்த ஆர்பிட்டாலும் இரண்டாவது எலக்ட்ரானைப் பெறுவதில்லை.

சான்றாக எந்த ஒரு ஆற்றல் மட்டத்திலுமுள்ள 'p' ஆர்பிட்டாலில் எலக்ட்ரான்கள் நிரப்பப்படும்போது முதலில் px, py, pz என்ற 3 சம ஆற்றல் ஆர்பிட்டால்களும் ஒற்றை எலக்ட்ரானால் நிரப்பப்படும். பின்னர்வரும் எலக்ட்ரான்கள்தாம்

இணை சேரும். இதுபோல் d உபஷெல்லில் 5 சம ஆற்றல் ஆர்பிட்டால்கள் உள்ளன. இந்த 5 ஆர்பிட்டால்களும் ஒவ்வொரு எலக்ட்ரானைப் பெறும்வரை எந்த ஆர்பிட்டாலிலும் எலக்ட்ரான் இணை சேர முடியாது.

எ. கா.

தனிமம்	அணுஎண்	சரியான எலக்ட்ரான் பங்கீடு				
						
C	6	1s	2s	px	py	pz
						
N	7	1s	2s	px	py	pz
						
O	8	1s	2s	px	py	pz

ஆஃபா தத்துவம் (Aufbau Principle)

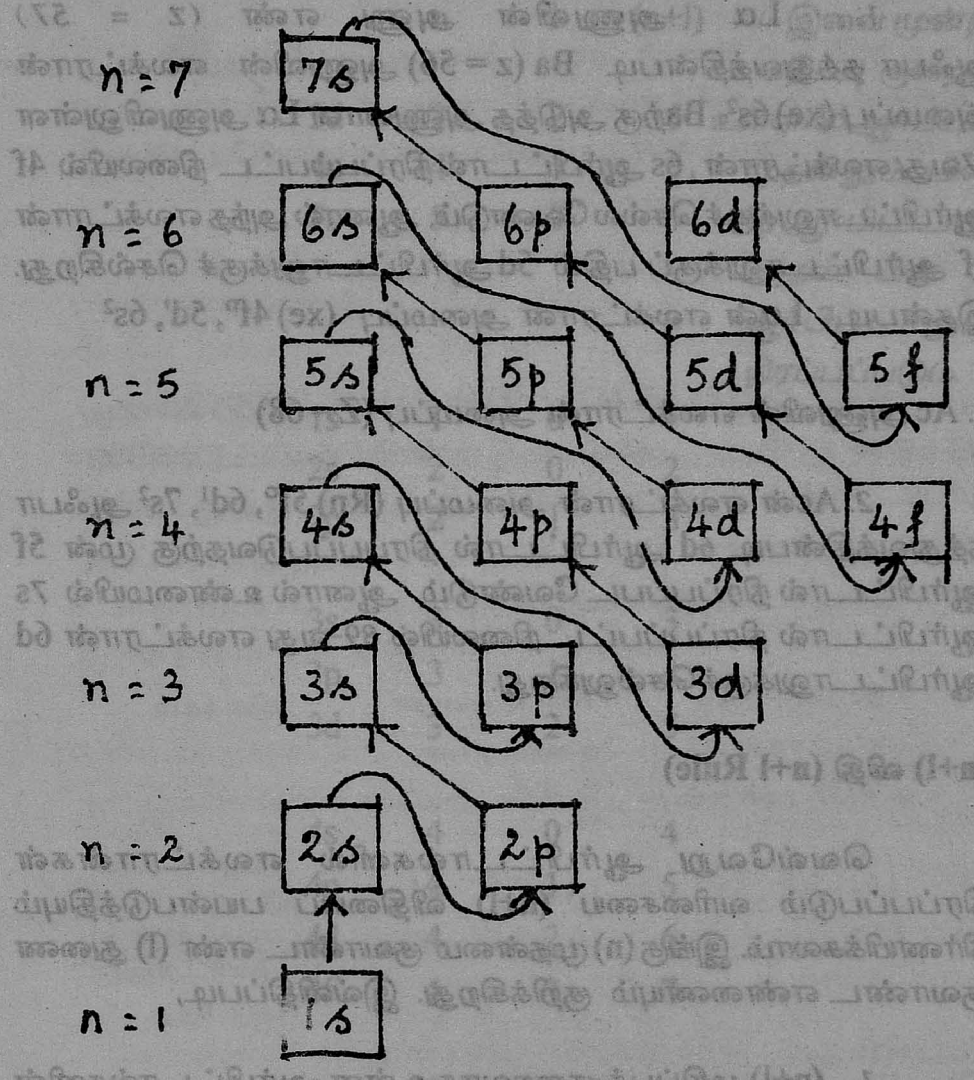
இவ்விதிப்படி, ஆர்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான்களை நிரப்பும்போது ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் ஏறு வரிசையில் நிரம்புகின்றன. அதாவது முதலில் குறைந்த ஆற்றல் மட்டம் நிரப்பப்பட்ட பின்னர்தான் அதனினும் உயர் ஆற்றல் மட்டங்களில் எலக்ட்ரான்கள் நிரப்பப்படுகின்றன.

எ.கா. 1. ஓர் அணுவில் 3 எலக்ட்ரான்கள் இருப்பின், முதலில் 1s ஆர்பிட்டாலை முழுமையாக நிரப்பிய பின்னர், 2s ஆர்பிட்டாலுக்கு 3வது எலக்ட்ரான் செல்லும். எனவே எலக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2, 2s^1$,

2. 16 எலக்ட்ரான்களிருப்பின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு வாய்பாடு $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$,

3. 19 எலக்ட்ரான்களிருப்பின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு வாய்பாடு $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$ ஏனெனில் 3d ஆர்பிட்டாலை விட 4s ஆர்பிட்டாலின் ஆற்றல் குறைவு. எனவே 4s ஆர்பிட்டாலை நிரப்பிய பின்னரே 3d ஆர்பிட்டாலுக்கு எலக்ட்ரான்கள் செல்லும்.

ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றலளவுகள் வருமாறு:



ஆற்றல் ஏறுவரிசை

1s < 2s < 2P < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p

ஆஃபா தத்துவத்தின் குறைகள்

1. Lα அணுவின் அணு எண் (z = 57) ஆஃபா தத்துவத்தின்படி Ba (z = 56) அணுவின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு (xe) $6s^2$. Baற்கு அடுத்த அணுவான Lα அணுவிலுள்ள 57வது எலக்ட்ரான், 6s ஆர்பிட்டால் நிரப்பப்பட்ட நிலையில் 4f ஆர்பிட்டாலுக்குச் செல்ல வேண்டும். ஆனால் அந்த எலக்ட்ரான் 4f ஆர்பிட்டாலுக்குப் பதில் 5d ஆர்பிட்டாலுக்குச் செல்கிறது. இதன்படி Lαன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு (xe) $4f^0$, $5d^1$, $6s^2$

2. Ac அணுவின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு (Z = 68)

2. Acன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு (Rn) $5f^0$, $6d^1$, $7s^2$ ஆஃபா தத்துவத்தின்படி 6d ஆர்பிட்டால் நிரப்பப்படுவதற்கு முன் 5f ஆர்பிட்டால் நிரப்பப்பட வேண்டும். ஆனால் உண்மையில் 7s ஆர்பிட்டால் நிரப்பப்பட்ட நிலையில் 89-வது எலக்ட்ரான் 6d ஆர்பிட்டாலுக்குச் செல்லுகிறது.

(n+l) விதி (n+l Rule)

வெவ்வேறு ஆர்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான்கள் நிரப்பப்படும் வரிசையை (n+l) விதியைப் பயன்படுத்தியும் நிர்ணயிக்கலாம். இங்கு (n) முதன்மை குவாண்ட எண் (l) துணை குவாண்ட எண்ணையும் குறிக்கிறது. இவ்விதிப்படி,

1. (n+l) மதிப்புக் குறைவாக உள்ள ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் குறைவாக இருக்கும். எனவே முதலில் (n+l) மதிப்புக் குறைவாக உள்ள ஆல்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான்கள் நிரப்பப்படும்.

2. இரண்டு ஆர்பிட்டால்கள் ஒரே (n+l) மதிப்பைப் பெற்றிருந்தால் எந்த ஆர்பிட்டாலின் முதன்மை குவாண்ட எண் n குறைந்த மதிப்பாக இருக்கிறதோ, அந்த ஆர்பிட்டால்தான் முதலில் நிரப்பப்படும்.

இதன்படி,

	n	l	(n+l)
3d	3	2	5
4p	4	1	5
5s	5	0	5
1s	1	0	1
2s	2	0	2
2p	2	1	3
3s	3	0	3
3p	3	1	4
3d	3	2	5
4s	4	0	4
4p	4	1	5
4d	4	2	6
4f	4	3	7
5s	5	0	5
5p	5	1	6
5d	5	2	7
5f	5	3	8
6s	6	0	6
6p	6	1	7
6d	6	2	8

இவை மூன்றில் n மதிப்பு குறைவாக உள்ள 3d ஆர்பிட்டால் முதலிலும், பின்னர் 4p ஆர்பிட்டாலும், அதன் பின் 5s ஆர்பிட்டாலும் நிரப்பப்படும்.

பாதியளவு அல்லது முழுமையாக நிரப்பப்பட்ட ஆர்பிட்டால் விதி (Rule of half-filled or completely filled orbit)

ஆர்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான்களை நிரப்பும்போது முழுமையாக (2 எலக்ட்ரான்கள்) அல்லது பாதியளவு (ஒரு எலக்ட்ரான்) நிரப்பப்பட்ட ஆர்பிட்டால் அமைப்பே மிகவும் நிலைப்புத் தன்மை வாய்ந்ததாகும்.

எ. கா.

Cr(z=24), Cu(29), Mo(42), pd(46), Ag(47), Au(79) போன்ற அணுக்களில் ஒன்று அல்லது இரண்டு எலக்ட்ரான்கள் ns ஆர்பிட்டாலில் இருந்து (n-1)d ஆர்பிட்டாலுக்கு மாறி முழுமையாக அல்லது பாதியளவு நிரப்பப்பட்டு, அணு நிலைப்புத் தன்மை மிக்க அமைப்பைப் பெறுகிறது.

தனிமம்	எதிர்பார்க்கும் எலக்ட்ரான் வரிசை அமைப்பு	உண்மையான எலக்ட்ரான் வரிசை அமைப்பு	விளக்கம்
Cr (34)	(Ar) $3d^4$, $4s^2$	(Ar) $3d^5$, $4s^1$	4s ஆர்பிட்டாலிருந்து ஒரு எலக்ட்ரான் 3d ஆர்பிட்டாலுக்கு மாறுகிறது.
Cu (29)	(Ar) $3d^9$, $4s^2$	(Ar) $3d^{10}$, $4s^1$	
Mo (42)	(Kr) $4d^4$, $5s^2$	(Kr) $4d^5$, $5s^1$	$5s \rightarrow 4d$
Pd (46)	(Kr) $4d^8$, $5s^2$	(Kr) $4d^{10}$, $5s^0$	$5s \rightarrow 4d$
Ag (47	(Kr) $4d^9$, $5s^2$	(Kr) $4d^{10}$, $5s^1$	$5s \rightarrow 4d$

அணுவில் எலக்ட்ரான் நிரம்புதல்

1. ஒவ்வொரு தனிமத்திலும் வரிசையாக ஒவ்வொரு எலக்ட்ரான் அதிகரிக்க, அதிகரிக்க அணு எண்ணும் அதிகரிக்கிறது

2. ஆர்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான் நிரப்பப்படும்போது ஆற்றல் ஏறு வரிசையில் நிரப்பப்பட வேண்டும். (ஆஃபா தத்துவம்)

3. குறிப்பிட்ட வகைச் சம ஆற்றல் ஆர்பிட்டால்கள் ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு எலக்ட்ரான் நிரம்பிய பின்னர்தான் அவை இணை அமைப்புபெற முடியும். (ஹீண்ட் விதி)

4. எந்த ஓர் ஆர்பிட்டாலிலும் இரண்டிற்கு மேற்பட்ட எலக்ட்ரான்கள் இடம் பெற முடியாது.

5. ஒரே ஆர்பிட்டாலில் இணை சேரும் இரு எலக்ட்ரான்கள் எதிரெதிர்ச் சுழற்சியுடையனவாயிருக்க வேண்டும். (பௌலியின் தவிர்ப்புத் தத்துவம்)

6. பாதி நிரம்பிய அல்லது முழுமையாக நிரம்பிய ஆர்பிட்டால்கள் அதிக நிலைப்புத் தன்மை உடையவை.

7. எலக்ட்ரான் ஒவ்வொன்றாய் அதிகரிக்கும்போது, ஆவர்த்தன அட்டவணையில் தனிமங்களின் இடமும் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

எலக்ட்ரான் அமைப்பும், தனிம அட்டவணையில் தனிமங்களும்

ஆஃபா தத்துவப்படி, எலக்ட்ரான்கள் 1s ஆர்பிட்டாலில் தொடங்கி நிரம்புகின்றன. தனிம அட்டவணை அணு எண்ணின் ஏறு வரிசையின் அடிப்படையில் அமைக்கப்பட்டுள்ளது.

ஆதலால் எலக்ட்ரான்கள் ஆர்பிட்டால்களில் நிரம்பும் அதே ஒழுங்குடன் தனிமங்கள் அட்டவணையில் அமைந்துள்ளன. அணு எண் 1 உள்ள தனிமம் ஹைட்ரஜன். ஹைட்ரஜனிலுள்ள ஓர் எலக்ட்ரான். 1s ஆர்பிட்டலில் தங்கும். எதிர் இணை சுழற்சியுள்ள 2 எலக்ட்ரான்கள், Hc அணுவில் 1s ஆர்பிட்டாலில் தங்கும்.

K ஷெல் இரண்டு எலக்ட்ரான்களை மட்டுமே கொள்ளுமாதலால் இக்கூடு நிறைந்து விட்டது. இத்துடன் அட்டவணையில் முதல் வரிசையும் 2 தனிமங்களுடன் முற்றுப் பெறுகிறது. அணு எண் 3 உள்ள லித்தியம், 3 எலக்ட்ரான்களுடன், 2வது ஆற்றல் நிலையிலுள்ள 2s ஆர்பிட்டாலில் ஒரு எலக்ட்ரானைப் பெற்றுப் புதிய வரிசையைத் தொடங்குகிறது. 2s, 2p ஆர்பிட்டலர்களில் 2+6=8 எலக்ட்ரான்கள் நிரப்புவதற்கேற்ப, 2வது வரிசையில் Ne முடிய 8 தனிமங்கள் உள்ளன. இதே போல் 3வது வரிசையில் Na தொடங்கி ஆர்கான் வரை 8 தனிமங்கள் உள்ளன. ஆற்றல் வரிசையில் 3க்குப் பிறகு 4s ஆர்பிட்டால் நிரம்பிய பிறகே 3d ஆர்பிட்டால் நிரம்புகிறது. இதற்கேற்ப 4வது வரிசையில் k, ca ஆகிய 2 தனிமங்களுக்குப் பிறகு ஸ்காண்டியத்தில் எலக்ட்ரான் 4p ஆர்பிட்டாலுக்குப் போகாமல் இடை புகுந்து 3d ஆர்பிட்டாலில் நிரம்புகிறது. ஒவ்வொன்றாக இதனுள் 10 எலக்ட்ரான்கள் நிரம்பி, 10 இடைநிலைத் தனிமங்களை அளிக்கிறது. s, p ஆர்பிட்டால்களின் நிரம்பதலுக்கேற்ற தனிமங்களும் சேர்ந்து, 4வது வரிசையில் 18 தனிமங்கள் உள்ளன. இதே போன்று உள் கூட்டில் எலக்ட்ரான் புகுதல் என்பது 4d ஆர்பிட்டாலிலும், 5d ஆர்பிட்டாலிலும் நிகழ்கிறது. மேலும் 6s ஆர்பிட்டாலில் எலக்ட்ரான் நிரம்பிய பின், 4f, 5 f ஆர்பிட்டாலில் 14 எலக்ட்ரான்கள் நுழைகின்றன. இவை அருமண் உலோகங்களுக்குரியவை. 4, 5 ஆகிய ஆர்பிட்டால்கள் நிரம்புவதற்கேற்ப, இவ்வரிசைகளில் 32 தனிமங்கள் உள்ளன. இவ்விதம் எலக்ட்ரான்கள் ஆர்பிட்டால்களில் நிரம்பும் விதத்தின் அடிப்படையில் தனிமங்கள் தனிம அட்டவணையில் இயல்பாகத் தமது இடங்களைப் பெறுகின்றன.

கணக்கு

1. ரிட்பர்க் மாறிலியின் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்டவற்றிலிருந்து கணக்கிடவும்.

$h = 6.6256 \times 10^{-27}$ erg/sec

$C = 3 \times 10^{10}$ cm/sec

$m = 9.811 \times 10^{-28}$ g

$e = 4.8 \times 10^{-10}$ coulembs

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c}$$

$$= \frac{2 \times (3.14)^2 (4.8 \times 10^{-10})^4 \times 9.811 \times 10^{-28}}{(6.625 \times 10^{-27})^3 \, 3 \times 10^{10}}$$

$= 109714\ cm^{-1}$

2. சோடியம் விளக்கிலிருந்து வரும் மஞ்சள் ஒளியின் அலை நீளம் 5800A° 1 மோல் ஒளித்துகள்களின் அதிர்வெண், அலை எண், ஆற்றல் ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

அலை நீளம் $\lambda = 5800A° = 5800 \times 10^{-8}cm$

$C = 3 \times 10^{10}$ cm Sec $^{-1}$

$\dot{\gamma} = c/\lambda$

அதிர்வெண் $\gamma = \frac{3 \times 10^{10}}{5800 \times 10^{-8}cm} = 5.2\ 10 \times 14 cycles\backslash sec$

அலை எண் $\dot{\gamma} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{5800 \times 10^{-8}cm}$

$= 1.7242 \times 10^4\ cm^{-1}$

ஓர் ஒளித்துகளின் ஆற்றல், $\Delta E = h\gamma$

1 மோல் ஒளித்துகள்களின் ஆற்றல் $Nh\gamma$

$$= 6.02 \times 10^{23} \times 6.625 \times 10^{27} \times 5.2 \times 10^{14}$$
$$= 207.4 \times 10^{10} \text{ ergs}$$
$$= 2.074 \times 10^{12} \text{ ergs}$$
$$= 2.074 \times 10^{5} \text{ Joules}$$

3. கிளர்வுற்ற நிலையிலுள்ள ஓர் எலக்ட்ரான் இரண்டாம் சுற்றுப் பாதையிலிருந்து முதல் சுற்றுப்பாதைக்கு விழுகிறது. அச்சமயம் அது உமிழும் ஆற்றலின் அதிர்வெண் யாது?

$R = 1.09679 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$

$$\bar{\gamma} = R \left[\frac{1}{x^2} - \frac{1}{y^2}\right]$$

$x = 1 \quad y = 2$

$$\bar{\gamma} = 1.09679 \times 10^5 \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right]$$
$$= 1.09679 \times 10^5 [1 - 1\backslash 4]$$
$$= 0.81759 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} = 8.1759 \text{ x} 104 \text{ cm}^{-1}$$
$$\bar{\gamma} = 1/\lambda = \gamma / C$$
$$\therefore \gamma = \bar{\gamma} \times C$$
$$= 8.1759 \times 10^4 \times 3 \times 10^{10} \text{ cycles/Sec}$$
$$= 2.468 \times 10^5 \text{ Cycles/Sec}$$

4. மூன்றாம் ஆற்றல் நிலையில் எலக்ட்ரான்களைக் கொண்ட அணுக்களை உடைய ஹைட்ரஜன் வாயுவின் உமிழ் நிறமாலையிலுள்ள வரிகளின் அதிர்வெண்ணைக் கணக்கிடுக.

ஹைட்ரஜனிலுள்ள எலக்ட்ரானின் ஆற்றல்

$$E = \frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}$$

$$= -2.179 \times 10^{-11} \left(\frac{1}{n^2}\right) \text{ erg}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -2.179 \times 10^{-11} \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right]$$

ஆனால் $\Delta E = h\upsilon$

$$\therefore \upsilon = \frac{-2.179 \times 10^{-11}}{h} \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right]$$

$$= \frac{-2.179 \times 10^{-11}}{6.6256 \times 10^{-27}} \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right]$$

$$= 3.289 \times 10^{15} \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right]$$

$$= 3.289 \times 10^{15} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$

a) மூன்றாம் நிலை → இரண்டாம் நிலை

$$\upsilon = 3.2898 \times 10^{15} \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right]$$

$$= 4.568 \times 10^{14} \text{ C/Sec}$$

b) மூன்றாம் நிலை → ஒன்றாம் நிலை

$$\upsilon = 3.2898 \times 10^{15} \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{9}\right]$$

$$= 2.924 \times 10^{15} \text{ C/Sec}$$

c) இரண்டாம் நிலை → ஒன்றாம் நிலை ; அலைநீளம்?

$$\upsilon = 3.2898 \times 10^{15} \left(1 - \frac{1}{4}\right)$$

$$= 2.47 \times 10^{15} \text{ C/Sec}$$

$$\lambda = \frac{c}{\upsilon} = \frac{3 \times 10^{10}}{2.47 \times 10^{15}}$$

$$= 1.215 \times 10^{-8} \text{cm}$$

$$= 1.215 \text{ A}^\circ$$

வினாக்கள்

1) போர் அணுமாதிரியை விவரிக்க.

2) எலக்ட்ரான்களின் e/m விகிதத்தைக் கண்டறிவதற்கான தாம்சன் சோதனையை விவரிக்க.

3) ஹைட்ரஜன் அணு நிறமாலைக்கு போர் கொள்கை எவ்வாறு விளக்கமளிக்கிறது?

4. போர் முதல் ஆற்றல் மட்டத்திலுள்ள எலக்ட்ரானின் திசை வேகத்தைக் கணக்கிடுக ($m = 6.625 \times 10^{-28}$ erg. Sec. $r = 0.529 A^\circ$ $m = 9.109 \times 10^{-28}$ g)

5. தனிமங்களின் அணு எண்களைக் கண்டறிவதில் X-கதிர்கள் எங்ஙனம் பயன்படுகின்றன?

6. எலக்ட்ரானின் மின்னேற்றத்தைக் கண்டறிவதற்கான மில்லிக்கன் எண்ணெய்த் துளிச் சோதனையை விவரிக்க.

7. ரூதர்ஃபோர்டு சோதனை அணுவின் மையத்தில் நேர்மின்னேற்றம் பெற்ற கரு உள்ளது என்பதை எங்ஙனம் நிரூபிக்கிறது?

8. ரூதர்ஃபோர்டு அணு மாதிரியை விவரிக்கவும். அதிலுள்ள குறைபாடுகள் யாவை?

9. போர் கொள்கையின் கோட்பாடுகள் யாவை?

10. போர் அணுமாதிரியை விவரிக்கவும். அதன் குறைபாடுகள் யாவை?

11. போர் n-ஆவது ஆற்றல் மட்டத்திலுள்ள ஓர் எலக்ட்ரானின் ஆற்றலுக்கு ஒரு கோவையை வருவிக்கவும்.

12. போர் ஆர்பிட்களின் ஆரத்திற்கு ஒரு கோவையை வருவிக்க.

13. போர் கொள்கையின் சிறப்புக்கள் யாவை?

14. ஹைட்ரஜன் நிறமாலை பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

15. A, B, C மற்றும் D ஆகிய தனிமங்களை அணு எண்கள் முறையே 26, 17, 11 மற்றும் 36 அவற்றின் எலக்ட்ரான் அமைப்புகளை எழுதுக. அவற்றில் i) கார உலோகம் ii) ஹாலஜன் iii) மந்த வாயு iv) இடை நிலைத் தனிமம் ஆகியவை எவை எனக் குறிப்பிடுக.

16. கதிர் வீச்சு பற்றிய குவாண்டம் கொள்கையை விவரிக்க.

17. கீழ்க்கண்ட கதிர்வீச்சுகளிலுள்ள ஒரு மோல் ஒளித் துகள்களின் ஆற்றலைக் கணக்கிடுக.

a) 7000 A° அலைநீளமுள்ள சிவப்பு நிறக் கதிர்வீச்சு.
b) 6000 A° அலை நீளமுள்ள மஞ்சள் நிறக் கதிர்வீச்சு.

18. அலைநீளம், அதிர்வு எண், அலை எண் என்றால் என்ன? அவை ஒன்றுடனொன்று எவ்வாறு தொடர்புப் படுத்தப் படுகின்றன?

19. போர் சாமர்ஃபீல்டு அணு மாதிரியை விவரிக்க.

20. குவாண்டம் எண்கள் என்றால் என்ன? ஓர் எலக்ட்ரானைப் பற்றி அறிந்து கொள்ள குவாண்டம் எண்கள் எவ்வாறு பயன்படுகின்றன?

21. ஓர் அணுவில் இரண்டு K எலக்ட்ரான்கள், எட்டு L எலக்ட்ரான்கள், மற்றும் மூன்று M எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன. இவ்விவரங்களிலிருந்து கீழ்க்கண்டவற்றை கணக்கிடுக.

i) அதன் அணு எண்
ii) மொத்த s எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை
iii) மொத்த p எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை
iv) மொத்த d எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை

22. பௌலியின் தவிர்க்கைத் தத்துவம் பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

23. $1s^2, 2s^2, 2px^2, 2py^0, 2pz^0$ என்ற அமைப்பு அணுவிற்குத் தவறான அமைப்பு என்பதற்கும், அதன் சரியான அமைப்பு $1s^2, 2s^2, 2px^1, 2p^1y, 2p^0z$ என்பதற்கும் விளக்கம் தருக.

24. வெளி ஷெல் எலக்ட்ரான் அமைப்பு $2p^4$ மற்றும் $3d^7$ என்ற எலக்ட்ரான் அமைப்புகளைக் கொண்ட தனிமங்களின் அணு எண்களைக் கணக்கிடுக.

25. அணு ஆர்பிட்டால்கள் என்றால் என்ன? அவை எவ்வாறு ஆர்பிட்களிலிருந்து வேறுபடுகின்றன?

26. குறிப்பு வரைக.

i) ஹுண்டு விதி ii) சீமன் விளைவு iii) காம்ப்டன் விளைவு iv) ஆஃபா தத்துவம் v) ஒளிமின் விளைவு

27. பொருள் அலையின் ஈரியல்பு பற்றி அறிவது யாது? டி-பிராக்லி அலைநீளத்திற்கான சமன்பாட்டை வருவிக்கவும். இது எவ்வாறு சோதனை மூலம் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது?

28. ஹைசன்பர்க் நிலையின்மைத் தத்துவத்தை விவரிக்க.

29. ஷிராடிஞ்சர் அலைச் சமன்பாட்டை எழுதுக. இச்சமன்பாட்டிலுள்ள ψ மற்றும் ψ^2 ஆகியவற்றின் முக்கியத்துவம் யாது?

30. ஷிராடிஞ்சட்ர் அலைச் சமன்பாட்டினை வருவிக்க.

31. 3×10^{10} செமீ/செகண்ட் என்ற வேகத்தில் நகர்ந்து கொண்டிருக்கும் 200 கி. நிறையுடைய ஒரு பந்தின் டி-பிராக்லி அலை நீளத்தையும், ஓர் எலக்ட்ரான்ன் அலை நீளத்தையும் கணக்கிடுக. இம்மதிப்புகளிலிருந்து அறியப்படுவது யாது? (எலக்ட்ரானின் நிறை 9.109×10^{-27}கி. $h = 6.624 \times 10^{-27}$ எர்க். செகண்ட்)

விடை i) 104×10^{-39} செமீ

ii) 4239×10^{-8} செமீ

32. ஆர்பிட்டால்களும் அவற்றின் வடிவமைப்பும் பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

33. ஒளிமின் விளைவு பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

34. அணு எண் 21,24,26, 29 மற்றும் 30 உள்ள தனிமங்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்பை எழுதுக.

35. ஆர்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான்கள் நிரம்பும் வரிசை எதனதன் அடிப்படையில் அமைந்துள்ளது என விளக்குக

36. ஆர்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான்கள் நிரப்பப்படும் அடிப்படையில் எவ்வாறு தனிம வரிசை அட்டவணையில் தனிமங்கள் அடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன?

37. 2s, 2p, 4d ஆர்பிட்டால்களிலுள்ள எலக்ட்ரான்களின் எல்லா குவாண்டம் எண்களையும் எழுதுக.

திருமதி டி. ஆர். விசாலாட்சி

3. அணுக்கரு வேதியியல்
(Nuclear Chemistry)

அணுவின் மையப்பகுதியில் உட்கரு உள்ளது. அணு பங்கேற்கும் வேதிவினைகளில் உட்கரு எவ்விதத்திலும் சம்பந்தப்படுவதில்லை. உயர் நுட்ப ஆய்வுக் கருவிகளைப் பயன்படுத்தி, முடுக்கப்பட்ட துகள்களை உட்கருவினுள் ஊடுருவச் செய்து அணுக்கரு மாற்றங்களை நிகழச் செய்யலாம். உட்கருவில் நிகழும் மாற்றங்களால் வேதித் தன்மைகளும் மாறும். இம்மாற்றங்களையும், இவற்றின் மூலம் உட்கருவைச் சார்ந்த விவரங்களையும் பற்றிய இயல் அணுக்கரு வேதியியலாகும்.

அடிப்படைத் துகள்கள்

முந்தைய கருத்துக்களின்படி, அணுக்கருவில் புரோட்டன்களும் நியூட்ரான்களும் உள்ளன. இவை ஒட்டு மொத்தமாக நியூக்ளியான்கள் என்றழைக்கப்படும். தற்காலத்தில் அணுக்கருவினுள் எண்ணற்ற துகள்கள் இருப்பதாக அறியப்படுகிறது. இவற்றுள் சில நிலைப்புத் தன்மையுடையவை; சில நிலைப்புத் தன்மையற்றவை. சில அடிப்படைத் துகள்களும் அவற்றின் தன்மைகளுமாவன:

துகள்	குறியீடு	மின்குறி	நிறை அ.நி.அ	சுழற்சி
1 எலெக்ட்ரான்	e^-, e°_{-1}	-	0.000548597	½
2 பாசிட்ரான்	e^+, e°_{+1}	+	0.0005416	½
3 புரோட்டான்	p	+	1.00727663	½
4 எதிர் மின்னூட்டப் புரோட்டான் (anti - proton)	$\bar{p}$		1.00727663	½
5 நியூட்ரினோ	υ	0	< 0.00002	½

6 ஃபோட்டான் (photon)	r	0	0	½
7 கிராவிட்டான்	G	0	0	½
8 நியூட்ரான்	n	0	1.008665	½
9 மீசான்	$\mu^{+(-)}$	+அல்லது -	0.1152-0.7680	0
10 v துகள்கள்	$\pi^{+(-)}$	+,-அல்லது 0		
	$v^{+(-)}$	+,-அல்லது 0	1.2014 - 1.2069	?

உட்கருவின் பண்புகள்

1. உட்கருவின் நிறை

ஒரு புரோட்டானின் நிறை 1.6725×10^{-27} கிலோ கிராம்; நியூட்ரானின் நிறை = 1.6782×10^{-27} கி.கி உட்கருவிலுள்ள புரோட்டனின் எண்ணிக்கை அணுஎண் Z எனப்படும். புரோட்டான்கள், நியூட்டரான்கள் ஆகியவற்றின் மொத்த எண்ணிக்கை நிறைஎண் A எனப்படும். X என்னும் அணுவின் உட்கரு X_A^Z என்று குறிக்கப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, அலுமினியம் அணுவின் உட்கரு Al_{13}^{27} என்று குறிக்கப்படும்; அதாவது அலுமினியத்தின் நிறைஎண் 27; அணுஎண் 13.

2. உட்கருவின் உருவளவு

மெல்லிய உலோகத் தகடுகளில் α - துகள்கள் மோதிச் சிதறப்படும். ரூதர் போர்டின் ஆய்வுகளின் அடிப்படையில், அணுக்கருவின் விட்டம் 10^{-12} செ.மீக்கும் குறைவாக இருக்கலாம். நியூட்ரான் சிதறல் ஆய்வுகள் உட்கருவின் ஆரத்தை நிர்ணயிக்க உதவுகின்றன. உட்கருவின் ஆரம், நிறைஎண் ஆகியவற்றுக் கிடையே உள்ள தொடர்பு

$$R = R_0 A^{1/3}$$

எல்லா உட்கருக்களுக்கும் பொதுவான மாறிலி $R_o = 1.33 \times 10^{-13}$ செ.மீ உட்கருவின் கனஅளவுக்குச்

$(4/3\ \pi R^3)$ - க்குச் சமமாகும். கனஅளவு நிறை எண்ணிற்கு நேர்விகிதத் தொடர்புடையது. உட்கருவின் ஆரத்தையும், நிறையையும் அறிந்தால் அதன் அடர்த்தியைக் கணக்கிடலாம். எடுத்துக்காட்டாக, அலுமினியம் அணுவின் நிறை எண் 27.

$R = R_0 A^{1/3}$ என்ற தொடர்பைப் பயன்படுத்தினால்,

$$R = 1.3 \times 10^{-13} \times (27)^{1/3}$$

$$= 4 \times 10^{-13} \text{ செ.மீ}$$

உட்கரு கோள வடிவுடையது என்று கருதப்பட்டால்,

கனஅளவு $= 4/3\ \pi r^3$

$$= 4/3 \times 22/7 \times 4^3 \times 10^{-39}$$

$$= 268 \times 10^{-39} \text{ செ.மீ}^3$$

அலுமினியம் உட்கருவின் நிறை $= \dfrac{27}{6.02 \times 10^{23}}$ கி

$$\text{உட்கருவின் அடர்த்தி} = \frac{\text{நிறை}}{\text{கனஅளவு}}$$

$$= \frac{27}{6.02 \times 10^{23}} \times \frac{1}{268 \times 10^{-39}}$$

$$= 1.67 \times 10^{14} \text{ கி/செ.மீ}^3$$

3. உட்கருவின் வடிவம்

உட்கரு கோள வடிவுடையதாக இருப்பின், அதைச் சுற்றியுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் மீது எல்லாத் திக்குகளிலும் சமமான

ஈர்ப்பு விசைகளைச் செலுத்தும். கோள வடிவுற்றதாயின், உட்கருவிலுள்ள புரோட்டான்கள் சமச்சீரற்றுப் பரவி இருத்தலால், நான்முனைத் திருப்புத் திறன் ஏற்படும். இது அளக்கக் கூடிய பண்பாகும். H_1, O_8, Ca_{20}, Ni_{28}, Sn_{50}, Pb_{82} ஆகியவை பூஜ்ய நான்முனைத் திருப்புத்திறன் உடையவை. இவற்றின் உட்கருக்கள் கோள வடிவுடன் இருக்கும். ஏனைய பெரும்பாலான உட்கருக்கள் நீள்வட்ட வடிவுடையவை.

4. அணுக்கருச் சுழற்சியும், காந்தச் சுழல் திறனும்

உட்கருவினுள் உள்ள புரோட்டான்களும், நியூட்ரான்களும், எலெக்ட்ரான்களைப் போல் தற்சுழற்சி உடையன. ஒவ்வொரு துகளும் $\frac{1}{2}(^h/2\pi)$ க்குச் சமமான கோண உந்து விசையைப் பெற்றிருக்கும். அணுக்கருவில் உள்ள அனைத்து புரோட்டான், நியூட்டரான் களின் நிகரகோண உந்து விசையானது அணுக்கருச் சுழற்சி எனப்படும். I என்பது அணுக்கருவின் சுழற்சி குவாண்டம்எண் எனில்,

$$\text{அணுக்கருச் சுழற்சி} = \sqrt{I(I+1)}.\ {}^h/2\pi$$

I யின் மதிப்பு 0, 1/2, 1, 3/2 . . . . . என்றிருக்கும். புரோட்டான், - நியூட்டரான் ஆகியவற்றின் எண்ணிக்கை, இரட்டைப் படை எண்ணாக இருந்தால், I யின் மதிப்பு 0, 1, 2 . . . என்று முழு எண்ணாக இருக்கும். அவற்றின் எண்ணிக்கை ஒற்றைப்படை எண்ணாக இருந்தால், I யின் மதிப்பு 1/2, 3/2, 5/2 . . . . என்று பின்னமாக இருக்கும்.

ஹீலியம், ஆக்ஸிஜன் ஆகியவற்றின் அணுக்கருவிற்கு I=0; ஹைட்ரஜன், புளூரின் ஆகியவற்றிற்கு I=1/2; டியுட்டீரியம், நைட்ரஜன் ஆகியவற்றிற்கு I = 1; சோடியத்திற்கு I = 3/2; குளோரினுக்கு I = 5/2.

புரோட்டானுக்கும் நியூட்ரானுக்கும் காந்தப்பண்புகள் உண்டு. எனவே, அணுக்கருவிற்கு μ_n என்னும் காந்தச்

சுழல்திறனுண்டு. காந்தச் சுழல்திறனும், சுழற்சி குவாண்டம் எண்ணும் பின்வருமாறு தொடர்புடையன:

$$\mu_n = g_n \mu_N \sqrt{I(I+1)}$$

$$\mu_N = \frac{eh}{4\pi m_p c}$$ (m_p-புரோட்டானின் நிறை)

μ_N என்பது அணுக்கரு மேக்னெட்டான் (nuclear magneton) எனப்படும். அதன் மதிப்பு 5.505×10^{-24} எர்க் காஸ்$^{-1}$ ஆகும்.

ஹைட்ரஜனின் ஆர்த்தோ – பாரா நிலைகள்

ஹைட்ரஜனின் உட்கரு சுழற்சி 1/2 ஆகும். இரு அணுக்கள் இணைந்து மூலக்கூறு உண்டாகும்போது இரு சாத்தியங்கள் எழுகின்றன. (i) இரு அணுக்களின் சுழற்சிகளும் இணையாய் இருப்பின், நிகர சுழற்சி குவாண்டம் எண் $I = 1/2 + 1/2 = 1$. இது ஆர்த்தோ ஹைட்ரஜனுக்குரியது. (ii) இரு அணுக்கருக்களின் சுழற்சிகளும் எதிர்த்திசைகளில் அமைந்தால், $I = 1/2 - 1/2 = 0$. இது பாரா ஹைட்ரஜனுக்குரியது. சாதாரண ஹைட்ரஜன் என்பது 3:1 விகிதத்தில் ஆர்த்தோவும் பாராவும் கலந்திருக்கும் கலவையாகும்.

ஒத்த இரு அணுக்களால் ஆன மூலக்கூறுகளிலும், அணுக்கருச் சுழற்சியுள்ளவற்றிலும் மட்டுமே ஆர்த்தோ, பாரா வகைகள் உண்டாகும். D_2 மூலக்கூறு ஆர்த்தோ, பாரா நிலைகளில் இருக்கும். ஆனால், வெவ்வேறு விதமான அணுக்களின் சேர்க்கையால் உண்டான HCl மூலக்கூறிலும், அணுக்கருச் சுழற்சியற்ற O_2 மூலக்கூறிலும், ஆர்த்தோ-பாரா நிலைகள் கிடையாது.

5. அணுக்கரு விசைகள்

உட்கருவின் ஆரம் கிட்டத்தட்ட 10^{-15} மீ. மட்டுமே. இதற்குள் அடங்கியுள்ள நேர்மின் தன்மை கொண்ட புரோட்டான்களுக்

கிடையே விலக்கு விசை நிலவ வேண்டும். இத்தகைய விலக்கு விசையை மீறி அவை உட்கருவினுள் அடங்கி இருப்பதற்குக் காரணம், புவி ஈர்ப்பு விசையோ துகள்களுக்கு இடையேயான நிலை மின் விசையோ அல்லாத வேறொரு வலுவான ஈர்ப்பு விசையாகும். இதுவே அணுக்கரு விசை (nuclear force) எனப்படும். 1×10^{-16}மீ தூர இடைவெளிக்குள் மட்டும் இவ்விசை இயங்கும்; 1.4×10^{-13}மீ தூர இடைவெளியில் இதன் மதிப்பு பூஜ்யமாகும்.

அணுக்கருவின் நிலைப்புத் தன்மை

புரோட்டான்கள் நேர்மின் தன்மை உடைய துகள்கள். எனவே அவற்றிற்கிடையே விலக்கு விசை நிலவும். புரோட்டான்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிப்பதற்கு ஏற்ப விலக்கு விசையும் அதிகமாகும். Z=10ற்கு மேல், அணுக்கருவை நிலைப்படுத்த அதிக எண்ணிக்கையில் நியூட்ரான்கள் தேவைப்படும். ஏனெனில், நியூட்ரான்கள் ஈர்ப்பு விசையை உண்டாக்கும். எனவே, புரோட்டானின் எண்ணிக்கையைவிட நியூட்ரான்களின் எண்ணிக்கை அதிகமாக மட்டுமே இருக்குமேயன்றி ஒருபோதும் குறைவாக இருப்பதில்லை. எனினும், நியூட்ரான்களின் எண்ணிக்கைக்கு ஓர் உயர்பட்ச வரம்புண்டு. Bi^{209}_{83} தான் நிலைப்புத் தன்மையுடைய, உயர்பட்ச நிறையுடைய உட்கருவாகும் (nuclide). இதற்கு மேற்பட்ட நிறை உடைய அணுக்கருக்கள் நிலையற்றவை. ஒரு சில α-துகள்களை வெளிப்படுத்தி, அதன் விளைவாக நிலையற்ற அணுக்கருக்கள் குறைந்த நிறையுள்ள அணுக்கருக்களாக மாறும். இச்செயல் கதிரியக்கம் எனப்படும்.

அணுக்கருக்களின் நிலைப்புத்தன்மை பற்றி ஹார்கின்ஸ் (Harkins) என்பவர் சில உண்மைகளைக் கண்டறிந்தார். அவை:

i) இயற்கையில் கிடைக்கும் மிகுந்த நிலைப்புத்தன்மை கொண்ட உட்கருக்கள் இரட்டைப்படை எண்ணிக்கையில்

புரோட்டான்களையும் நியூட்ரான்களையும் பெற்றுள்ளன. எடுத்துக்காட்டு: He^{4}_{2}, O^{16}_{8}, C^{12}_{6}.

ii) ஒற்றைப்படை எண்ணிக்கையில் புரோட்டான்களையும் நியூட்ரான்களையும் கொண்டவையாக எட்டு உட்கருக்கள் மட்டுமே உள்ளன. (H^{1}_{1}, Li^{6}_{3}, B^{10}_{5} N^{14}_{7}, Ta^{180}_{73})

iii) ஒற்றைப்படை அணு எண்ணைக் கொண்ட எந்தத் தனிமத்திற்கும் இரண்டுக்கு மேற்பட்ட நிலையான உட்கருக்கள் கிடையாது.

iv) புரோட்டான், நியூட்ரான் ஆகியவற்றின் குறிப்பிட்ட எண்ணிக்கை, அணுக்கருவின் அசாதாரண நிலைப்புத் தன்மைக்குக் காரணமாகிறது. இவ்வகையில் 2,8,20,50,82,126 என்னும் எண்கள் மாய எண்கள் எனப்படும். புரோட்டான், நியூட்ரான் ஆகியவற்றின் எண்ணிக்கை மாய எண்ணிற்குச் சமமாக இருந்தால், அந்த உட்கருக்கள் அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடன் இருக்கும். எடுத்துக்காட்டு He^{4}_{2}, O^{16}_{8}, Ca^{40}_{20}, Pb^{208}_{82},

v) புரோட்டான்களின் எண்ணிக்கைக்கு எதிராக நியூட்ரான்களின் எண்ணிக்கையை வரைபடம் வரைந்தால், நிலைப்புத்தன்மை மண்டலத்தினுள் (Zone of stability) அடங்கும் உட்கருக்கள் நிலைப்புத் தன்மையுடையன. மண்டலத்தினுள் அடங்காது, மேலும் கீழும் அமைவன நிலையற்ற உட்கருக்கள்.

vi) நியூட்ரான் எண்ணிக்கையை விட அதிக புரோட்டான் எண்ணிக்கை கொண்ட உட்கருக்கள் H^{1}_{1} He^{3}_{2} ஆகியவை மட்டுமே.

நிலையற்ற உட்கருக்கள்

i) குறிப்பிட்ட அணுவின் நியூட்ரான் புரோட்டான் விகிதம் அதிகமாக இருந்தாலும்,

ii) அணு எண் 82க்கு மேற்பட்டாலும்,

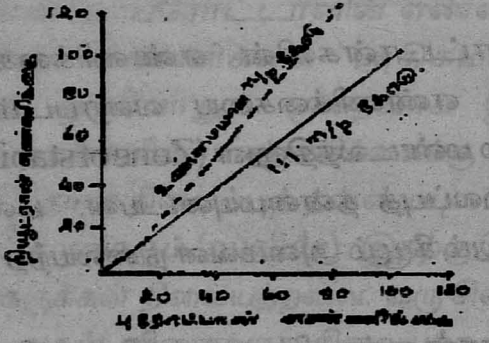
iii) உட்கருவில் 126 நியூட்ரான்களுக்கு மேல் இருந்தாலும்,

iv) மிக அண்மையில் நிலையான ஒத்த நிறையுடைய தனிமங்கள் (isobar) இருந்தாலும்.

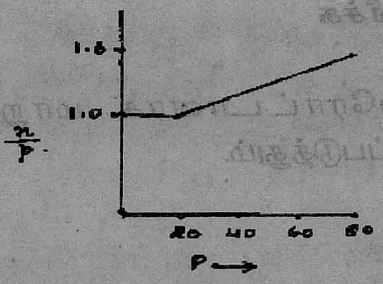
ஒரு தனிமத்தின் நிலைப்புத் தன்மை குறைகிறது.

நியூட்ரான் புரோட்டான் (n/p) விகிதம்

அணுவின் உட்கருவிலுள்ள நியூட்ரான்-புரோட்டான் ஆகியவற்றின் எண்ணிக்கை உட்கருவின் நிலைப்புத்தன்மையைப் பெரிதும் பாதிக்கும். நியூட்ரான்: புரோட்டான் விகிதம் நிலையற்ற அணு உட்கருக்களின் நிலையை அறிய உதவும். பல ஐசோடோப்புகளின்(isotopes) புரோட்டான் எண்ணிக்கைக்கு எதிராக நியூட்ரான் எண்ணிக்கையின் வரைபடம் வரையப்படுகிறது.

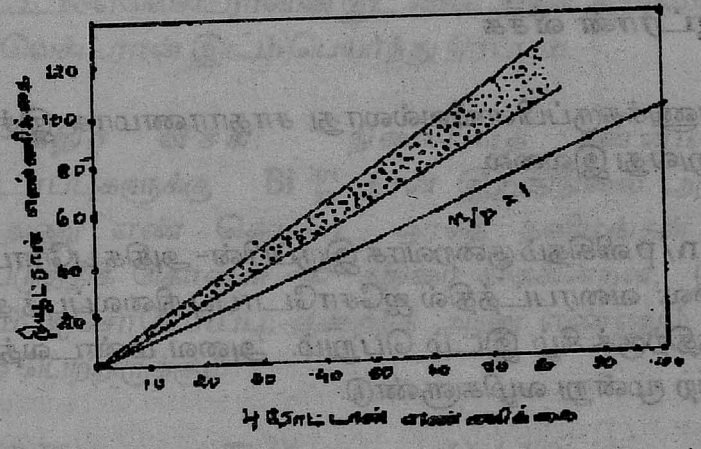


அணு எண் 20 வரையிலான ஐசோடோப்புகளுக்கு n/p = 1. இருபதைவிடக் கூடுதலான அணு எண் கொண்ட தனிமங்களின் n/p விகிதம் படிப்படியாக அதிகரித்து. 1.6 வரை செல்கிறது. புரோட்டான்களுக்கு எதிராக n/p விகிதத்தின் மதிப்பு வரைபடம் கீழ்க்கண்டவாறு இருக்கும். உட்கருவிலுள்ள புரோட்டான்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும் போது புரோட்டான்களுக்கிடையே விலக்கு விசையும் அதிகரிக்கும். அதனைக் குறைத்து உட்கருவை நிலைப்படுத்துவதற்கு அதிக நியூட்ரான்கள் தேவைப்படுகின்றன.



நியூட்ரான்களின் எண்ணிக்கையும் புரோட்டான்களின் எண்ணிக்கையும் சமமாக இருக்கும் போது n/p மதிப்பு கிட்டத்தட்ட ஒன்று. அத்தகைய அணுக்கருக்கள் அதிக நிலைப்புத்தன்மை உடையவை. விகிதம் ஒன்றை விடக் குறைவாகவோ அதிகமாகவோ இருந்தால் அந்த அணுக்கருக்கள் சிதைவடையும்.

புரோட்டான்களின் எண்ணிக்கைக்கு எதிராக நியூட்ரான்களின் எண்ணிக்கையை வரைபடம் வரையும்போது, நிலைப்புத் தன்மை உடைய அணுக்கருக்கள் நிலைப்புத்தன்மை மண்டலம் என்னும் பகுதியினுள் இடம் பெறும். அணு எண் 84க்கு மேல் நிலையான ஐசோடோப்புகள் கிடையா.



1) n/p விகிதம் அதிகமாக இருப்பின், நியூட்ரான் எண்ணிக்கை அதிகமாக உள்ள நிலை-வரைபடத்தில் ஐசோடோப்பு நிலைப்புத்தன்மை மண்டலத்திற்கு மேல் இடம் பெறும். அத்தகைய ஐசோடோப்புகள் மண்டலத்துள் இடம் பெறும் பொருட்டு இரு வகைச் சிதைவுக் குள்ளாகின்றன.

(அ) β–பீட்டா கதிர் வீச்சு

நியூட்ரான் புரோட்டானாக மாறுகையில் ஓர் எலெக்ட்ரானை வெளிப்படுத்தும்.

$$n \rightarrow p + e^-$$

இவ்விதமாக நியூட்ரான் எண்ணிக்கையைக் குறைத்தும், புரோட்டான் எண்ணிக்கையை அதிகரித்தும், நிலைப்புத் தன்மை மண்டலத்தினுள் ஐசோடோப்பு இடம் பெறும்.

எடுத்துக்காட்டு (i) $Na^{24}_{11} \rightarrow Mg^{24}_{12} + e^{o}_{-1}$

இதில் n/p விகிதம் 13/11 லிருந்து 12/12 ஆகிறது. அதாவது 1.18லிருந்து 1.0 ஆகிறது.

(ii) $C^{14}_{6} \rightarrow N^{14}_{7} + e^{o}_{-1}$

n/p விகிதம் 8/6 (1.33) லிருந்து 7/7 (1.0) ஆகிறது.

(ஆ) நியூட்ரான் வீச்சு

அணுக்கருப்பிளவிலல்லாது சாதாரணமாக இச்செயல் நடைபெறுவது இல்லை.

2) n/p விகிதம் குறைவாக இருப்பின்- அதிக புரோட்டான் உள்ள நிலை: வரைபடத்தில் ஐசோடோப்பு நிலைப்புத் தன்மை மண்டலத்திற்குக் கீழ் இடம் பெறும். அவை மண்டலத்தினுள் இடம் பெற மூன்று வழிகளுண்டு.

அ) பாசிட்ரான் வீச்சு: (β + வீச்சு)

புரோட்டான்கள் நியூட்ரான்களாக மாறும் போது பாசிட்ரான் வெளிப்படுத்தப்படும்.

$$p \rightarrow n + \beta^+$$

அணுக்கருவின் மின்தன்மை இதன் மூலம் ஓரலகு குறைந்து n/p விகிதத்தை அதிகரிக்கச் செய்யும். குறைந்த அணுஎண்களைக் கொண்ட ஐசோடோப்புகள் பாசிட்ரானை இழக்க நாட்டம் கொள்ளும்.

எடுத்துக்காட்டு: $N_{7}^{13} \rightarrow C_{6}^{13} + e_{+1}^{o}$

n/p= 0.86 n/p= 1.18

(ஆ) ஆர்பிட்டால் எலெக்ட்ரான் கவர்தல் மிகக் குறைவான அணு எண்களைக் கொண்ட தனிமங்களிலும் மிக அதிகமான அணுஎண்களைக் கொண்ட தனிமங்களிலும் இது நிகழும். கருவின் மிக அருகிலுள்ள K-ஆர்பிட்டாலிலிருந்து எலெக்ட்ரானைக் கவர்வதால் கருவிலுள்ள புரோட்டான் நியூட்ரானாக மாறுகிறது. n/p விகிதம் அதிகரிக்கிறது.

$$p + e \rightarrow n$$

$$Rb_{37}^{82} + e_{-1}^{o} \rightarrow Kr_{36}^{82}$$

கவரப்பட்ட K-எலெக்ட்ரானின் இடத்தை, அதிக ஆற்றல் நிலையில் உள்ள எலெக்ட்ரான் இடம் பெயர்ந்து நிரப்பும்.

இ) α-கதிர் வீச்சு: நிலைப்புத் தன்மையுடைய ஐசோடோப்புகளுக்கு Bi_{83}^{209} தான் இறுதிநிலை. அதனினும் அதிக அணு எண் கொண்ட ஓரகத் தனிமங்கள் தம்மை நிலைப்படுத்திக் கொள்ள -∝ -கதிரை வீசுகின்றன. இதனால் விளையும் ஐசோடோப்பு, குறைந்த அணு எண்ணும் குறைந்த நிறையும் பெற்றிருக்கும்.

$$U_{92}^{238} \rightarrow Th_{90}^{234} + He_{2}^{4} (\alpha)$$

$$\left(\frac{n}{p} = \frac{146}{92} = 1.58\right) \quad \left(\frac{n}{p} = \frac{144}{90} = 1.6\right)$$

மாய எண்கள் (Magic Numbers)

இரட்டைப்படை எண்ணிக்கையில் நியூக்ளியான்களைக் கொண்ட அணுக்கள், ஒற்றைப்படை எண்ணிக்கையில் நியூக்னியான்களைக் கொண்ட அணுக்களை விட இயற்கையில் அதிகமுள்ளன. இணை சேர்ந்த நியூக்ளியான்களைக் கொண்ட அணுக்கள் அதிக நிலைப்புத்தன்மை பெற்றுள்ளன. இவ்வாறு கண்டறிந்தனவற்றிலிருந்து, எலெக்ட்ரான்களைப் போல் நியூக்ளியான்களும் கூடுகளில் (shells) அடுக்கப்பட்டுள்ளன என உணரப்படுகிறது.

2, 10, 18, 36, 54, 86 ஆகிய எண்ணிக்கையுள்ள எலெக்ட்ரான்களைப் பெற்ற அணுக்கள் அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடையன. மந்த வாயுக்கள் எனப்படும் இவை, வேதி வினைகளில் ஈடுபடுவதில்லை. இந்த எண்ணிக்கைக்குச் சற்று கூடுதலாகவோ குறைவாகவோ எலெக்ட்ரான்களை உடைய அணுக்கள் மந்த வாயுக்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெறும் பொருட்டு வேதி வினையில் ஈடுபடும்.

அதுபோன்று, அணுவின் உட்கருவினுள், 2, 8, 20, 50, 82, 126 ஆகிய எண்ணிக்கையுள்ள உட்கருத்துகள்கள் இருப்பின் அவ்வணுக்கள் கூடுதல் நிலைப்புத் தன்மை பெற்றிருக்கும். இந்த எண்கள் மாய எண்கள் எனப்படும். நியூக்ளியான்களின் கூடுகளை அல்லது ஆற்றல் நிலைகளை நிறைவடையச் செய்யும் எண்ணிக்கையாக மாய எண்கள் உள்ளன.

i) நியூக்ளியான்களின் கூட்டுத் தொகை மாய எண்ணாக இருந்தால் அந்த அணுக்களின் நிறைகளின் கட்டாற்றல், அவற்றின் அருகிலுள்ள அணுக்களின் கட்டாற்றலை விட அதிகமாகும்.

ii) நியூக்ளியான்களின் எண்ணிக்கையை மாய எண்ணாக உடைய அணுக்கள் மற்றவற்றை விட அதிக அளவில் கிடைக்கும்.

iii) மாய எண்ணை (magic no) விட அதிக நியூக்ளியான்களை உடைய கருக்களிலிருந்து நியூட்ரான் வெளியிடப்படும். இதன் மூலம் அவை மாய எண்ணை அடைந்து நிலைப்புத் தன்மை அடையும்.

iv) α-துகள்களை வெளிப்படுத்தும் கதிரியக்க அணுக்களும் மாய எண்களை அடையும் பொருட்டே அவ்விதம் செய்யும்.

நியூக்ளியான்களின் ஆற்றல் நிலைகளும் s,p,d,f,g,h,i, என்னும் எழுத்துக்களால் குறிப்பிடப்படும். இவற்றில் நியூக்ளியான் நிரம்புதலும் பௌலியின் தவிர்த்தல் தத்துவத்தின் அடிப்படையில் நிகழும். மாய எண்ணிக்கையில் உள்ள நியூக்னியான்கள் பின் வருமாறு அடுக்கப்பட்டுள்ளன.

2 $1s^2$

8 $1s^2\ 2p^6$

20 $1s^2\ 2p^6\ 2s^2\ 3d^{10}$

நிறை குறைபாடு (Mass Defect)

ஓர் ஐசோடோப்பின் உண்மையான நிறை எண், அதன் அணுவிலுள்ள புரோட்டான், நியூட்ரான், எலெக்ட்ரான் ஆகியவற்றின் நிறைகளின் கூட்டுத் தொகையை விடக் குறைவாகும். இரண்டிற்கும் உள்ள வேறுபாடு நிறை குறைபாடு அல்லது நிறை இழப்பு எனப்படும்.

ஓர் ஐசோடோப்பின் நிறை எண் A; அணு எண் Z. அதில் Z புரோட்டான்கள், Z எலெக்ட்ரான்கள், (A-Z) நியூட்ரான்கள் உள்ளன. அவற்றின் நிறைகள் முறையே m_p, m_e, m_n ஆகும். எனவே ஐசோட்டோப்பின் நிறை

$$M' = Zm_p + Zm_e + (A-Z)\, m_n$$

$m_p + m_e$ என்பது ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவின் நிறைக்குச் (m_H) சமம். எனவே,

$$M' = Zm_H + (A-Z)\, m_n$$

நிறை நிரல் வரையி மூலம் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட உண்மையான நிறை Mமேற்கண்ட முறையில் கணக்கிடப்பட்ட நிறை M' ஐவிடக் குறைவு. எனவே, நிறை குறைபாடு = M'-M=ΔM.

$$\Delta M = Zm_H + (A-Z)\, M_n - M$$

இந்த நிறை இழப்பு, நியூட்ரான்களும் புரோட்டான்களும் ஒருங்கிணைந்து அணுவின் உட்கரு உண்டாகும் போது ஏற்பட்டது; அவ்வமயம் அது ஆற்றலாக மாறியிருக்க வேண்டும். ஆற்றலை வெளிப்படுத்துதல் அணுக்கருவின் நிலைப்புத் தன்மைக்கு அடிகோலும். நியூக்ளியான்களின் ஒருங்கிணைப்பால் அணுக்கரு உண்டாகும்போது வெளிவிடப்படும் ஆற்றல் இணைப்பாற்றல் (Binding energy) எனப்படும். இதே அளவு ஆற்றல் அணுக்கருவினின்றும் நியூக்ளியான்களைப் பிரிக்கும்போது தேவைப்படும்.

நிறைக்கும் ஆற்றலுக்குமுள்ள தொடர்பு

நியம கார்பன் அணுவின் (C_6^{12}) நிறை 12 அணுநிறை அலகு (atomic mass unit) என எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது.

ஒரு அணு நிறை அலகு = 1/12 x C_6^{12} அணுவின் நிறை.

நியூட்ரானின் நிறை = 1.00866544 அ.நி.அ

புரோட்டானின் நிறை = 1.00727663 அ.நி.அ.

எலெக்ட்ரானின் நிறை = 0.000548597 அ.நி.அ

H-அணுவின் நிறை = (1புரோட்டான்+

1 எலெக்ட்ரான் நிறை)

= 1. 0078 25227 அ.நி. அ.

1 அணு நிறை அலகு = $\frac{1}{12} \times C^{12}_{6}$ அணுவின் நிறை

= $\frac{1}{12} \times \frac{12}{N_0}$ கி. (N_0 -அவோகாட்ரோ எண்)

= $\frac{1}{N_0} = \frac{1}{6.023 \times 10^{23}}$ கி

= 1.66×10^{-24} கி. அல்லது 1.66×10^{-27} கி.கி

ஐன்ஸ்டீனின் ஆற்றல் - நிறை தொடர்புப்படி, $E = mc^2$

- E ஆற்றல் (ஜூல்ஸ்) ;M = நிறை (கிலோகிராம்); C ஒளியின் திசை வேகம் (மீ/விநாடி)

அ.நி அ.க்குச் சமானமான ஆற்றல்

$E = 1.66 \times 10^{-27} \times (2.998 \times 10^{8})^2$

$= 1.4925 \times 10^{-10}$ ஜூல்

ஆனால் 1.602×10^{-19} J = 1 எலெக்ட்ரான் வோல்ட் (ev)

$E = \frac{1.4925 \times 10^{-10}}{1.602 \times 10^{-19}}$ eV

$E = \frac{1.4925 \times 10^{-10}}{1.602 \times 10^{-13}}$ மில்லியன் எலெக்ட்ரான் வோல்ட் (mev)

$= 931.65$ (mev)

கணக்கீடுகளில் 1 அ.நி.அ = 931.5mevஎன்ற மதிப்பு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

உட்கருவின் இணைப்பாற்றல்

ΔM அ.நி.அ. என்பது நிறைக் குறைபாடு எனில், இணைப்பாற்றல் = $\Delta M \times 931.5$ mev நிறை குறைபாடு அதிகமாயிருக்குமானால் உட்கருவின் இணைப்பாற்றல் அதிகமாயிருக்கும்.. உட்கருவின் இணைப்பாற்றலை நியூக்ளியான்களின் எண்ணிக்கையால் வகுத்தால், நியூக்ளியானின் சராசரி இணைப்பாற்றல் கிடைக்கும். ஒரு நியூக்ளியானுக்குரிய இணைப்பாற்றல் என்பது உட்கருவின் நிலைப்புத் தன்மைக்கு அளவுகோலாகும். ஒவ்வொரு நியூக்ளியானின் இணைப்பாற்றலும் அதிகமானால் அணு உட்கருவின் நிலைப்புத் தன்மையும் அதிகமாகும்.

வரைவிலக்கணம்:

புரோட்டான்களும் நியூட்ரான்களும் ஒருங்கிணைந்து அணுவின் உட்கரு உண்டாகும்போது வெளிவிடப்படும் ஆற்றல் அவ்வணுவின் இணைப்பாற்றல் எனப்படும்.

ஒரு ஹீலியம் அணுவில் 2 புரோட்டான்களும் 2 நியூட்ரான்களும் உள்ளன. அதன் நிறை = 4.0015×10^{-3} கிகி மோல் $^{-1}$

ஹீலியம் அணுவின் நிறை = 2 (1.007276) + 2 (1.008665)

$= 4.031882$ அ.நி.அ

$= 4.031882 \times 10^{-3}$ கிகி மோல்$^{-1}$

நிறைக் குறைபாடு$\Delta M = (4.031882-4.0015) \times 10^{-3}$கிகி மோல்$^{-1}$

$= 0.03038 \times 10^{-3}$ கிகி

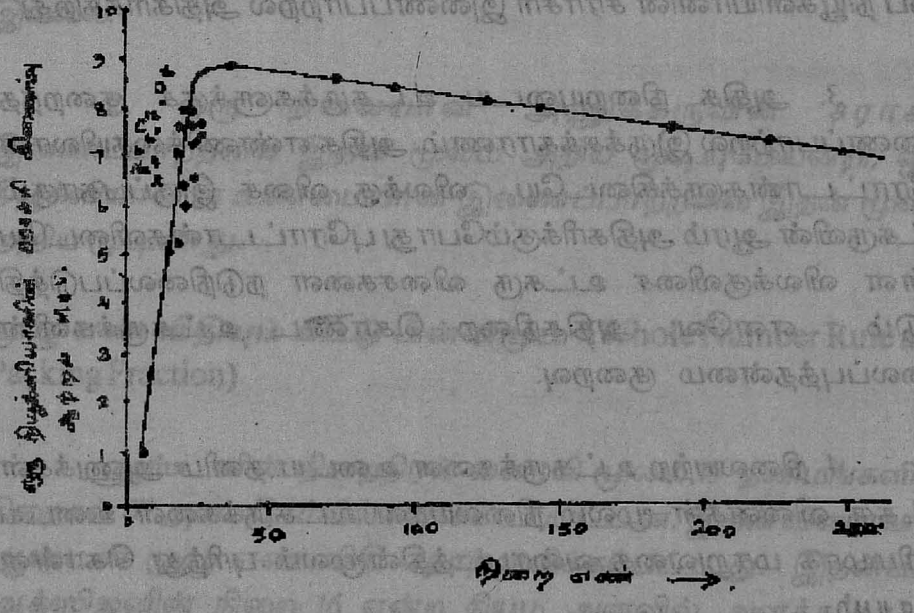
$= 3.038 \times 10^{-5}$ கிகி

ஓர் அணு ஹீலியத்தின் இணைப்பு ஆற்றல் $= 0.03038 \times 9315$

$= 28.4$ Mev

ஹீலியம் அணுவிலுள்ள ஒவ்வொரு நியூக்ளியானின் இணைப்பாற்றல் $= \frac{28.4}{4} = 7.1$ Mev

அணுவின் நிறை அதிகரிக்கும்போது இணைப்பாற்றலும் அதிகரிக்கும். இலேசான தனிமங்களுக்கு ஒரு நியூக்ளியானுக்குரிய இணைப்பாற்றல் குறைவாகவே இருக்கும். நிறை எண்களுக்கெதிராக ஒரு நியூக்ளியானின் சராசரி இணைப்பாற்றலை வரைபடம் வரைந்து அதன் மூலம் கண்டறியப்பட்டவை:



1. 25 முதல் 140 வரை நிறை எண்களைக் கொண்ட தனிமங்களுக்கு இணைப்பாற்றல் அதிக மாறுதலின்றி கிட்டத்தட்ட 8.5 Mev / நியூக்ளியான் என்ற மதிப்புடையதாக இருக்கிறது.

2. மிகக் குறைந்த நிறை எண்களையும், மிக அதிக நிறை எண்களையும் உடைய உட்கருத் துகள்களுக்கு இணைப்பாற்றல் குறைவாக உள்ளது.

3. குறைந்த நிறை எண்களை உடைய உட்கருக்களின் இணைப்பாற்றலில் ஒழுங்கின்மை காணப்படுகிறது.

வரைபடம் மூலம் உய்த்துணரப்படுபவை

1.பெரும்பாலான உட்கருக்களின் சராசரி இணைப்பாற்றல் மதிப்பான 8.5 Mev/ நியூக்ளியான் என்பது இணைப்பாற்றல் விசைகளின் நிறைவைக் காட்டுகிறது.

2. **மேற்பரப்பு** கொள்ளளவு விகிதம் அதிகரிப்பதால் இலேசான உட்கருக்களில் தொடங்கி, நிறை அதிகரிப்பதற்கு ஏற்ப நியூக்ளியானின் சராசரி இணைப்பாற்றல் அதிகரிக்கிறது.

3. அதிக நிறையுடைய உட்கருக்களுக்குக் குறைந்த இணைப்பாற்றல் இருக்கக்காரணம், அதிக எண்ணிக்கையிலான புரோட்டான்களுக்கிடையே விலக்கு விசை இருப்பதாகும். உட்கருவின் ஆரம் அதிகரிக்கும்போது புரோட்டான்களிடையே உள்ள விலக்குவிசை உட்கரு விசைகளை நடுநிலைப்படுத்தி விடும். எனவே, அதிகநிறை கொண்ட உட்கருக்களின் நிலைப்புத்தன்மை குறைவு.

4. நிலையற்ற உட்கருக்களை உடைய தனிம அணுக்கள் உட்கரு வினைகள் மூலம் நிலையான உட்கருக்களை உடைய தனிமமாக மாறுவதை வரைபடத்தின்மூலம் புரிந்து கொள்ள முடியும்.

i) புரோட்டான்களும் நியூட்ரான்களும் தொடர்ச்சியாக ஹீலியம் அணுக்களைத் தோற்றுவிப்பதாலேயே சூரிய ஆற்றல் உண்டாகிறது.

ii) நிலைப்புத் தன்மையற்ற உட்கருக்களை உடைய H_1^2, H_1^3 Li_3^6 ஆகிய ஐசோடோப்புகள், நிலையான He_2^4 உட்கருவாக மாறுவதன் விளைவைப் பயன்படுத்தி ஹைட்ரஜன் குண்டு தயாரிக்கப்படுகிறது.

iii) யுரேனியம், புளூட்டோனியம் போன்ற அதிக நிறையுடைய தனிமங்கள் அணுக்கருப்பிளவின் மூலம் அதிக இணைப்பாற்றலை உடைய சிறிய அணுக்களை உண்டாக்க முடியும்.

வரைபடத்தின் குறைகள்

1. நடைமுறைகளைக் கண்டறிவதிலும், கொள்கை முடிவுகளை உணர்வதிலும் வரைபடம் பெரிதும் உதவினாலும், இணைப்பாற்றல் மாற்றங்களின் முழுமையான எடுத்துக்காட்டாக இல்லை.

2. ஒரு நிலையான அணுக்கருவின் சராசரி இணைப்பாற்றலை இதன் மூலம் அறிய முடியுமேயன்றி, ஒரு நியூக்ளியானின் உண்மையான இணைப்பாற்றலை இதன் மூலம் அறிய முடியாது.

முழு எண் விதியும் கட்டு பின்னமும் (Whole Number Rule and Packing Fraction)

ஆஸ்டனின் நிறைநிரல் வரையி மூலம் 19 தனிமங்களின் நிறைகள் 0^{16} அளவுகோலில் கணக்கிடப்பட்டன. இதன் விளைவாய் ஆஸ்டன் முழு எண் விதி தோற்றுவிக்கப்பட்டது. இதன்படி, ஆக்ஸிஜனின் நிறை 16 என்ற நியம அளவில் அளக்கப்பட்ட அணுக்களின் நிறைகள் முழுஎண்களாகும்.

ஆனால் முழுஎண் நிறைகளை உடைய ஐசோடோப்புகளின் கலவையான தனிமங்களின் அணுஎடை பின்னமாகும்.

தன்னுடைய நிறைநிரல் வரையியைச் சீர்திருத்தி மேலும் ஆராய்ந்தபோது முழுஎண் விதிக்குச் சிறிதளவு மாறுபட்ட நடைமுறை உள்ளதை ஆஸ்டன் கண்டறிந்தார். பல உட்கருக்களின் அணுஎடைகள், நிறை எண்ணைவிடக் குறைவாகவும், சிலவற்றின் அணுஎடைகள் நிறை எண்ணைவிட அதிகமாகவும் இருக்கின்றன. இந்த மாறுபாட்டை விளக்கும் பொருட்டு கட்டுப்பின்னம் வரையறுக்கப்பட்டது.

$$\text{கட்டுப்பின்னம்} = \frac{\text{ஐசோடோப்பின் அணுஎடை} - \text{நிறைஎண்}}{\text{நிறை எண்}} \times 10^4$$

கட்டுப்பின்னம் என்பது சராசரியாக ஒரு நிறையலகிற்கு நிறைப்பெருக்கம் அல்லது நிறை இழப்பு எவ்வளவு என்பதைக் காட்டுகிறது.

எடுத்துக்காட்டுக்கள்

ஹைட்ரஜன் - அணுஎடை = 1.0078 நிறைஎண் = 1.0000

$$\text{கட்டுப்பின்னம்} = \frac{1.0078 - 1.0000}{1.0000} \times 10^4 = +78$$

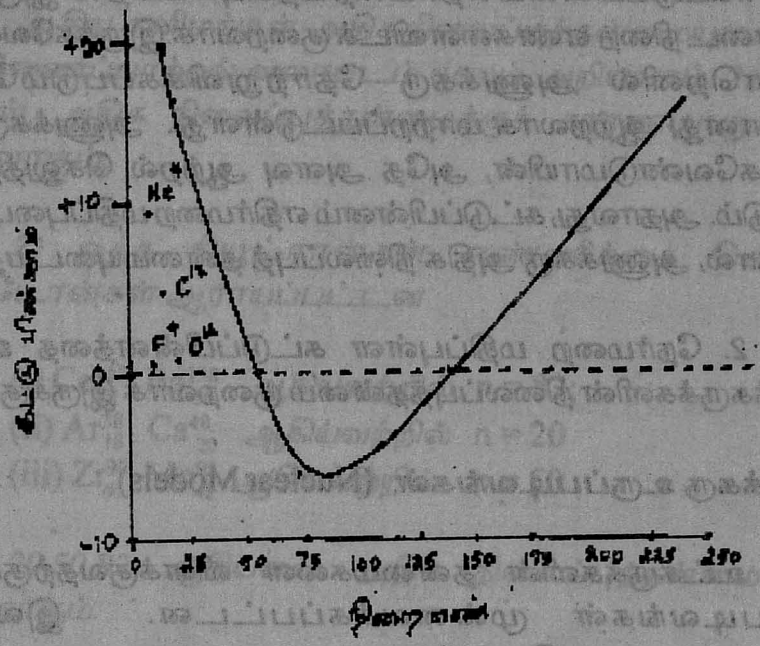
ஆர்கான் - அணுஎடை = 39.9712 நிறைஎண் = 40

$$\text{கட்டுப்பின்னம்} = \frac{39.9712 - 40}{39.9712} \times 10^4 = -7.2$$

ஆக்ஸிஜன் - அணுஎடை = 16 நிறை எண் = 16

$$\text{கட்டுப்பின்னம்} = \frac{16 - 16}{16} \times 10^4 = 0$$

கட்டுப்பின்னத்தை நிறை எண்ணிற்கு எதிராக வரைபடம் வரைந்தால்,



இவ்வரைபடம் மூலம் அறியப்படுவது

1. குறைந்த நிறைஎண் உடைய தனிமங்களின் கட்டுப்பின்னம் அதிகமாக இருக்கும்.

2. நிறைஎண் அதிகரிப்பதற்கு ஏற்பக் கட்டுப்பின்னம் குறைகிறது.

3. நடுத்தரமான நிறைஎண்களை உடைய அணுக் கருக்களுக்குக் கட்டுப்பின்னம் எதிர்க்குறியுடையது; ஆகவே, அவை ஓரளவு நிலைப்புத் தன்மையுடையன.

4. குறைந்த பட்ச மதிப்பைக் கடந்தபின், கட்டுப்பின்னம் சீராக அதிகரிக்கிறது. அதிகநிறைஎண் உடைய அணுக்கருக்களின் கட்டுப்பின்னம் இவ்வாறு அதிகரிப்பது அவற்றின் நிலையற்ற தன்மையைக்காட்டும்.

கட்டுப்பின்னத்தின் உட்பொருள்

1. கட்டுப்பின்னம் எதிர்மறை மதிப்புடையதாக இருந்தால், அணுஎடை நிறை எண்களைவிடக் குறைவாக இருக்கவேண்டும். அவ்வாறெனில் அணுக்கரு தோற்றுவிக்கப்படும்போது, நிறையானது ஆற்றலாக மாற்றப்பட்டுள்ளது. அணுக்கருவைச் சிதைக்கவேண்டுமாயின், அதே அளவு ஆற்றல் செலுத்தப்பட வேண்டும். அதாவது, கட்டுப்பின்னம் எதிர்மறை மதிப்புடையதாக இருந்தால், அணுக்கரு அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடையது.

2. நேர்மறை மதிப்புள்ள கட்டுப்பின்னத்தை உடைய அணுக்கருக்களின் நிலைப்புத்தன்மை குறைவாக இருக்கும்.

அணுக்கரு உருப்படிவங்கள் (Nuclear Models)

உட்கருக்களின் தன்மைகளை விளக்குவதற்குப் பல உருப்படிவங்கள் முன்வைக்கப்பட்டன. இவற்றுள் இன்றியமையாதன இரண்டு.

i) கூடு உருப்படிவம் (shell model)

ii) திரவத்துளி உருப்படிவம் (Liquid drop model)

i) கூடு உருப்படிவம்

புரோட்டான்களும், நியூட்ரான்களும் இவற்றின் ஆற்றல், கோண உந்தம் ஆகியவற்றையொட்டி வெவ்வேறு கூடுகளில் இயங்கலாம் எனக் கருதப்படுகிறது. நியூக்ளியான்கள் இரண்டு வகைகளாக இருப்பதால், புரோட்டான்களுக்கும் நியூட்ரான்களுக்கும் தனித்தனியாக இரண்டு வகைக் கூடுகளை அமைக்கலாம். எலெக்ட்ரான்களைப் போலவே நியூக்ளியான்களின் எண்ணிக்கை மாய எண்களாக இருந்தால், அவை இடம்பெறும் கூடுகள் நிறைவடைந்ததாகக் கருதலாம். இக்கருத்திற்கு ஆதாரமாக, குறிப்பிட்ட எண்ணிக்கையில் புரோட்டான் அல்லது நியூட்ரான்களைக் கொண்ட அணுக்கருக்கள் அதிக நிலைப்புத்தன்மை பெற்றுள்ளனவென அறியப்பட்டது.

1) (i) நிறை எண் 4 கொண்ட ஹீலியம் (p = 2, n = 2)
(ii) நிறை எண் 16 கொண்ட ஆக்ஸிஜன் (p = 8, n =8)

ஆகிய தனிமங்கள் அதிக நிலைப்புத்தன்மையுடையவை. என இணைப்பாற்றல் வரைபடம் மூலம் அறியலாம். 2,8 ஆகிய எண்கள் அதிக நிலைப்புத்தன்மைக்குக் காரணமாகும் மாய எண்களாகும்.

2) ஒத்த நியூட்ரான்கள் எண்ணிக்கை கொண்ட ஐசோடோன்கள் ஆராயப்பட்டன

(i) Ce_{58}^{140} Ba_{56}^{138} ஆகியவற்றில் n = 82;
(ii) Ar_{18}^{38} Ca_{20}^{40} ஆகியவற்றில் n = 20
(iii) Zr_{40}^{90} Mo_{42}^{92} ஆகியவற்றில் n = 50

20,50,82 ஆகியவை அதிக நிலைப்புத்தன்மைக்குரிய எண்களாகும்.

3. அணுஎண் 50ஐக் கொண்ட டின், பத்து நிலையான ஐசோடோப்புகளை உடையது. அதில் 50 புரோட்டான்கள் உள்ளன. அதுபோல் 20 புரோட்டான்கள் உடைய Ca மிகவும் நிலையானது. நியூட்ரான் எண்ணிக்கை அல்லது புரோட்டான் எண்ணிக்கை 20,50 ஆக இருப்பது அதிக நிலைப்புத்தன்மையைக் குறிக்கும்.

4. எல்லாக் கதிரியக்கத் தொடர்களிலும் கிடைக்கும் இறுதிப்பொருள் Pb_{82}^{208} ஆகும். இதில் n =126, p = 82. இது மிகவும் நிலையான ஐசோடோப் ஆகும். நியூட்ரான் எண்ணிக்கை அல்லது புரோட்டான் எண்ணிக்கை 82,126 ஆக இருப்பது அதிக நிலைப்புத் தன்மையைக் குறிக்கிறது.

மாய எண்களல்லாத எண்ணிக்கையில் நியூக்ளியான்களைப் பெற்ற அணுக்கருக்கள் கதிரியக்கத்தால் நிலையான அமைப்பைப் பெறும். மாய எண்களைப் பெற விழையும் O_8^{17} ஐசோடோப்பில்

n=9. இது ஒரு நியூட்ரானை வெளியேற்றி, நிலையான n=8 அமைப்பை அடையும். கிளர்வுற்ற நிலையிலுள்ள நியூக்ளியான்கள் γ-கதிர்கள் வாயிலாக ஆற்றலை உமிழ்ந்து குறைந்த ஆற்றல் நிலையை எட்டும்.

இரட்டைப் படை எண்ணிக்கையில் நியூட்ரான்களும் புரோட்டான்களும் இருப்பது கருவின் நிலைப்புத் தன்மையை அதிகரிக்கும். ஆற்றல்நிலைக்கூடுகளில்நிரம்பும்போதுநியூக்ளியான்கள் இணை சேரும். எதிர்ச் சுழற்சி கொண்ட இரு நியூக்ளியான்கள் இணைசேரும் போது அவற்றின் காந்தப்புலங்கள் ஒன்றையொன்று ஈடு செய்வதால் ஈர்ப்பு விசைகள் உருவாகி, அணுக்கருவை நிலைப்படுத்தும்.

திரவத்துளி உருப்படிவம்

நீல்ஸ் போர் (Neils Bohr) என்பவர் ஓர் அணுக்கருவைத் திரவத் துளி ஒன்றுடன் ஒப்பிட்டுப் பார்த்து, அதனினின்று கருக்களின் தன்மைகளை ஆராய முற்பட்டார். இந்த ஒப்பீட்டிற்கான காரணங்கள்:

(அ) எல்லா அணுக்கருக்களும் திரவங்களைப் போல் மாறாத அடர்த்தியைக் கொண்டிருக்கின்றன. இதற்கு உருவளவு ஒருபொருட்டல்ல.

(ஆ) உட்கருவிலுள்ள நியூக்ளியான்களின் இணைப்பாற்றல் திரவங்களின் ஆவியாதல் உள்ளுறை வெப்பத்திற்கு ஒப்பாகும்.

(இ) கருக்களின் கதிரியக்கத் தேய்வு என்ற செயல்பாடு திரவத்துளி ஆவியாக மாறுவது போலுள்ளது.

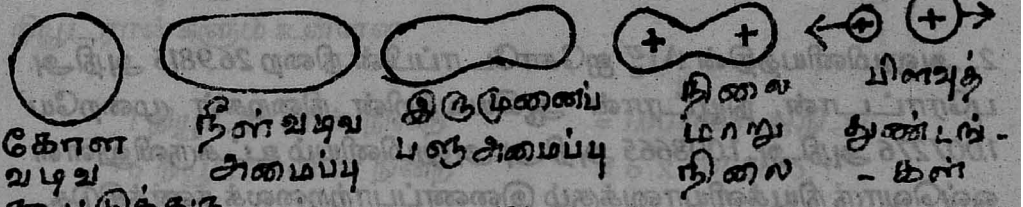
(ஈ) ஆவிநிலையிலிருந்து மீண்டும் திரவத்துளியாக மாறும் செயல், தன்னுள் செலுத்தப்படும் எறிதுகளுடன் சேர்ந்து, கரு ஒரு கூட்டுக் கருவாக மாறுவதற்கு ஒப்ப இருக்கிறது.

(உ) திரவ மூலக்கூறுகளுக்கிடையே செயல்படும் விசை, அடுத்தடுத்து இருக்கின்ற ஒரு சில மூலக்கூறுகளுக்கிடையே தான் செயல்படும், தொலைவில் உள்ள மூலக்கூறுகள் அதிக விசையுடன் ஈர்க்கப்படுவதில்லை. இவ்வாறே உட்கருவிலும் நெருக்கமாக உள்ள கருத்துகள்களுக்கிடையே தான் உட்கரு விசை செயல்படும்.

(ஊ) கோள வடிவமுள்ள ஒரு திரவத் துளியின் மேற்பரப்பில் உள்ள மூலக்கூறுகளுக்கிடையே செயல்படும் ஈர்ப்பு விசை, உள்ளடங்கியுள்ள மூலக்கூறுகளுக்கிடையே செயல்படும் ஈர்ப்பு விசையை விடக் குறைவாக இருப்பதால், திரவங்களின் மேற்பரப்பில் ஒரு பரப்பிழுவிசை ஏற்படுகிறது. அவ்வாறே உட்கருவின் வெளிப்பரப்பிலுள்ள நியூக்ளியான்களிடையே செயல்படும் விசையைக் காட்டிலும் உள்ளடங்கிய துகள்களிடையே செயல்படும் விசை அதிகமாக உள்ளதால், கருவின் மேற்பரப்பில் ஒரு வித பரப்பு விசை செயல்படுகிறது.

உட்கருவை திரவத்துளியோடு ஒப்பிட்டு, அதன் மூலமாக அதன் இணைப்பாற்றல் கணக்கிடப்பட்டது. ஆய்வுகள் வாயிலாகப் பெற்ற இணைப்பாற்றல்களும் மேற்கண்ட முறையில் கணக்கிடப்பட்டவையும் ஏறத்தாழ சமமாக உள்ளன.

அணுக்கருபிளவு வினையைத் திரவத்துளி உருப்படிவம் நன்கு விளக்குவது அதற்கு ஆதரவான சான்றாக அமைகின்றது. ஆற்றலை உட்கொள்ளும் திரவத்துளியின் வடிவத்தில் மாற்றங்கள் ஏற்பட்டு, கோள வடிவமுள்ள திரவத்துளியின் பரப்பு நீள்கிறது. இந்த உருமாற்றம் ஒரு வரம்பிற்கு மேற்பட்டால் இது சிறு துளிகளாகச் சிதறுகிறது. அதிக அணு எண்ணுடைய உட்கருக்களில் விலக்கு விசை அதிகரிப்பதால், உட்கரு கோள வடிவிலிருந்து சிறிது மாற்றமடைகிறது.



இதனை நியூட்ரான்கள் தாக்கும் போது, அவை உட்கருவினால் கவரப்பட்டு, கூட்டுக்கரு உண்டாகும். கருவின் நிலைப்புத் தன்மை குறைந்து நீள்வடிவ அமைப்பு, இரு முனைப்பளு அமைப்பாக (dumb-bell shaped), மாறி நிலைமாறு நிலையை (Critical state) அடையும். ஒரு வரம்பிற்கு மேல், புரோட்டான்களிடையே செயல்படும் மின்விலக்கு விசையால் உட்கரு இரு துண்டுகளாகப் பிளக்கிறது.

மேலும், இந்த உருப்படிவத்தின் மூலமாக, U_{92}^{235} ஐசோடோப்பின் அணுக்கருப்பிளவிற்கு, 0.025ev அளவு குறைந்த ஆற்றலை உடைய குறைவேக நியூட்ரான்கள் போதுமானதாக இருப்பதற்கும், U_{92}^{238} ஐசோடோப்பின் அணுக்கரு பிளவிற்கு 1Mev அளவு பேராற்றல் கொண்ட விரைவேக நியூட்ரான்கள் தேவைப்படுவதற்கும் விளக்கம் காணப்படுகிறது.

மாதிரிக் கணக்குகள்

1. அணுநிறை அலகில், Li_3^7, Li_3^6 n_0^1 ஆகியவற்றின் நிறைகள் முறையே 7.016004, 6.015125, 1.008665 ஆகும். Li_3^7 ஐசோடோப்பில் நியூட்ரானின் இணைப்பாற்றலை Mev அலகில் கணக்கிடுக.

Li_3^6 ஐசோடோப்பின் நிறை	= 6.015125 அ.நி.அ.
n_0^1 நியூட்ரானின் நிறை	= 1.008665 அ.நி.அ.
மொத்த நிறை	= 7.023790 அ.நி.அ.
Li_3^7 ஐசோடோப்பின் நிறை	= 7.016004 அ.நி.அ.
நிறைகுறைபாடு	= 7.023790-7.016004 அ.நி.அ.
	= 0.007786 அ.நி.அ.
இணைப்பாற்றல்	= 0.007786 × 9315
	= 7.2526. Mev

2. அலுமினியத்தின் Al_{13}^{27} ஐசோடோப்பின் நிறை 26.9815 அ.நி.அ. புரோட்டான், நியூட்ரான் ஆகியவற்றின் நிறைகள் முறையே 1.007276 அ.நி.அ., 1.008665 அ.நி.அ. அலுமினியம் உட்கருவிலுள்ள ஒவ்வொரு நியூக்ளியானுக்கும் இணைப்பாற்றலைக் கணக்கிடுக.

Al^{27}_{13} ஐசோடோப்பில் புரோட்டான் எண்ணிக்கை = 13

நியூட்ரான் எண்ணிக்கை = 27-13=14

1புரோட்டானின் நிறை = 1.007276 அ.நி.அ.

13 புரோட்டான்களின் நிறை = 1.007276 × 13

= 13.094588 அ.நி.அ

1நியூட்ரானின் நிறை = 1.008665 அ.நி.அ.

14 நியூட்ரான்களின் நிறை = 14 1.008665

= 14. 121310 அ.நி.அ.

ஐசோடோப்பின் மொத்தநிறை = 13.094588+ 14.121310

= 27. 2151898 அ.நி.அ.

கொடுக்கப்பட்டுள்ள நிறை = 26.9815 அ.நி.அ.

நிறை குறைபாடு = 27. 2151898- - 26.9815 = 0.234398 அ.நி.அ.

இணைப்பாற்றல் = 0.234398 × 931.5

= 218.34 Mev.

3. C^{12}_{6} ஐசோடோப்பின் நிறை 12.00380 அ.நி.அ. அதன் நிறைகுறைபாடு, இணைப்பாற்றல், கட்டு பின்னம் ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக. நியூட்ரான், புரோட்டான் ஆகியவற்றின் நிறைகள் முறையே 1.008665, 1.007276 அ.நி.அ. ஆகும்.

C^{12}_{6} ஐசோடோப்பில் 6 புரோட்டான்களும் 6 நியூட்ரான்களும் உள்ளன.

1 நியூட்ரானின் நிறை = 1.008665 அ.நி.அ.

6 நியூட்ரானின் நிறை = 6 x 1.008665

= 6.051990 அ.நி.அ.

1. புரோட்டானின் நிறை = 1.007276 அ.நி.அ.

6 புரோட்டானின் நிறை = 6 x 1.007276

= 6.043656 அ.நி.அ.

(6n+6p) C^{12}_{6} ஐசோடோப்நிறை = 6.051990 + 6.043656

= 12.10404 அ.நி.அ.

C^{12}_{6} ஐசோடோப்பின்நிறை = 12.095646 அ.நி.அ.

நிறைகுறைபாடு = 12.10404 - 12.095646

= 0.091846. அ.நி.அ.

இணைப்பாற்றல் = 0.091846 × 931.5

= 85.554 Mev

ஒரு நியூக்ளியானின் இணைப்பு ஆற்றல் $= \frac{85.554}{12} = 7.78$ Mev.

கட்டுப்பின்னம் $= \frac{\text{ஐசோடோப்பின் அணுஎடை-நிறை எண்}}{\text{நிறை எண்}} \times 10^4$

$= \frac{12.00380-12.0}{12} \times 10^4$

$= \frac{0.0038}{12} \times 10^4 = 3.17$

வினாக்கள்

1. சிறுகுறிப்பு வரைக. (i) கட்டுப்பின்னம்
(ii) நிறைகுறைபாடு
(iii) இணைப்பாற்றல்

2. மாய எண்கள் என்றால் என்ன? அவற்றின் முக்கியத்துவம் என்ன? அணுக்கருவில் ஆற்றல் நிலைகள் இருப்பதான கருத்திற்குச் சான்றுகள் யாவை?

3. அணுநிறை அலகு என்றால் என்ன? 1. அ.நி.அ = 931.5 Mev என்பதை நிறுவுக.

4. அடிப்படைத்துகள்களைப் பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

5. அணுக்கரு சுழற்சியும் காந்தத்திறனும் பற்றிக் கூறுக.

6. n/p விகித மதிப்பினைக் கொண்டு உட்கருவின் நிலைப்புத் தன்மையைப் பற்றி எவ்வாறு அறிய முடியும்?

7. n/p =1 அல்லாத அணுக்கருக்கள் தம்மை எவ்வாறு நிலைப்படுத்திக் கொள்ளும்?

8. அணுக்கரு உருப்படிவங்கள் யாவை? கூடு உருப்படிவத்தை ஆராய்க.

9. அணுவின் உட்கரு ஒரு திரவத்துளியுடன் எவ்வாறு ஒப்பிடப்படுகிறது? திரவத்துளி உருப்படிவத்தின் நிறை, குறைகள் யாவை?

10. நிறைகுறைபாடும் இணைப்பாற்றலும் எவ்வாறு தொடர்புடையன?

கணக்குகள்

1. O^{16}_{8} ஆக்ஸிஜன் ஐசோடோப்பின் ஒரு நியூக்ளியானுக்குரிய இணைப்பு ஆற்றலைக் கணக்கிடுக. அதன் நிறை = 15.994910 அ.நி.அ. நியூட்ரானின் நிறை = 1.008665 அ.நி.அ. புரோட்டானின் நிறை = 1.007277 அ.நி.அ.; எலெக்ட்ரானின் நிறை = 0. 0005486 அ.நி.அ.

(விடை: 7. 976 Mev)

2. He^{4}_{2} ஹீலியம் அணுவின் இணைப்பாற்றல்/நியூக்ளியான் யாது? அதன் நிறை = 4.0026 அ.நி.அ. நியூட்ரானின் நிறை = 1. 008665 அ.நி.அ. ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவின் நிறை = 1.007825 அ.நி.அ. விடையை ஜூல்ஸ் மதிப்பிலும் தருக.

(விடை: 7. 0747 Mev; 11. 33 × 10^{-13} J)

3. Ar^{40}_{18} ஐசோடோப்பின் கட்டுப்பின்னம், நிறைகுறைபாடு, அது உருவாகும் போது உமிழப்பட்ட ஆற்றல் ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக. ஐசோடோப்பின் நிறை = 39.962384 அ.நி.அ

(விடை: கட்டுபின்னம் - -9. 4025
நிறைகுறைபாடு- 0. 369096 அ.நி.அ.
ஆற்றல் = 343. 813 Mev)

திருமதி. சுதா சௌந்திரபாண்டியன்

4. கதிரியக்கம்
(Radio Activity)

நிலைப்புத் தன்மையற்ற அணுவின் உட்கரு, நிலையான உட்கருவாக மாறும்போது ஆற்றல் வெளிவிடப்படும். அதே வேளையில் சில துகள்களும் உமிழப்படலாம்; உமிழப்படாமலும் இருக்கலாம். அவ்வாறு துகள்கள் உமிழப்பட்டால், அவை ஒரு விநாடியில் பல்லாயிரம் கிலோ மீட்டர்களைக் கடக்கும் அளப்பரிய வேகத்துடன் வெளிவரும். உட்கருவிலிருந்து துகள் வெளி வரும்போது, குறைந்த அலை நீளத்தை உடைய, கண்ணுக்குப் புலனாகாத மின்னொளியும் ஏற்படும். அவ்வொளியின் ஆற்றல் ஃபோட்டான் எனப்படும். பல ஃபோட்டான்களைக் கொண்டது γ - கதிராகும். ஒரு தனிமத்தின் உட்கருவிலிருந்து ஃபோட்டான்கள் அல்லது பொருண்மையுடைய துகள்கள் வெளிப்படுதல் கதிரியக்கம் எனப்படும். இச்செயலானது, மாற்றமடையும் உட்கருவின் கதிரியக்கத் தேய்வு அல்லது சிதைவு எனப்படும்.

ஒரு தனிமத்தின் உட்கரு, புறத்தூண்டுதல் ஏதுமின்றி, கதிரியக்க மாற்றத்திற்கு உள்ளாகும் செயல் இயற்கைக் கதிரியக்கம் (Natural Radio activity) எனப்படும். C_{6}^{14}, K_{19}^{40} போன்ற லேசான தனிமங்களும், யுரேனியம் போன்ற கனமான தனிமங்களும் இயற்கைக் கதிரியக்க மாற்றமடையும். நியூட்ரான், புரோட்டான் போன்றவிரைவு வேகத்துகள்கள் அல்லது முடுக்கப்பட்ட துகள்கள் ஒரு தனிமத்தின் உட்கருவைத் தாக்கும் போது, அவற்றின் இடைநிகழ் வினையினால் தோன்றும் புதிய உட்கரு நிலைப்புத் தன்மையற்றிருந்தால், அது நிலைப்புத்தன்மையடைய வேண்டி சில துகள்களையும் ஒளி ஃபோட்டான்களையும் வெளிப்படச் செய்யும். இச்செயல் தூண்டப்பட்ட கதிரியக்கம் அல்லது செயற்கைக் கதிரியக்கம் எனப்படும். எடுத்துக்காட்டு

$$Al_{13}^{27} + He_{2}^{4} \rightarrow P_{15}^{30} + n_{0}^{1}$$

$$\downarrow$$

$$Si_{14}^{30} + \beta^{+}$$

கதிரியக்கக் காட்டிகளும் எண்ணிகளும் (Detection and measurement of radioactivity)

ஒரு துகளையோ கதிரியக்கத்தையோ கண்டுபிடிப்பதற்கு, அதற்கே உரிய பண்புகளில் ஒன்று பயன்படுத்தப்படும்.

அ) ஒரு துகள் அல்லது கதிர் வாயுக்களின் வழியே ஊடுருவிச் செல்லும் போது, அது செல்லும் பாதையில் அயனியாக்கம் செய்ய வல்லது.

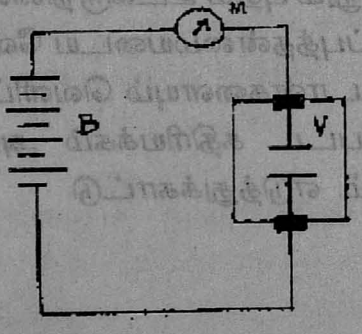
ஆ) சில பொருட்களின் மேல் படும்போது, அவற்றில் மிளிர்தலை ஏற்படுத்த வல்லது.

இ) தனிப் பண்புகள் கொண்ட புகைப்படக் கூழ்களின் மீது விழும் போது, அவற்றில் பாதைச் சுவடுகளை உண்டாக்க வல்லது.

I. அயனியாக்கலின் அடிப்படையில் அமைக்கப்பட்ட கருவிகள்

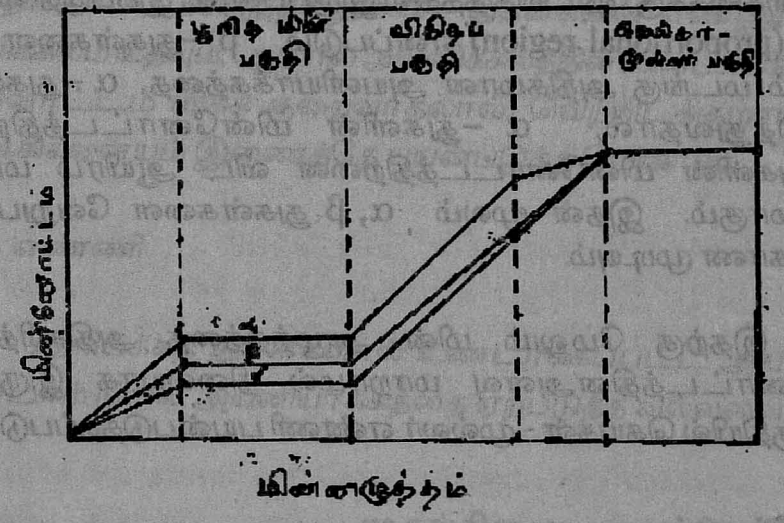
i. அயனிக்கலம்
ii. விகித எண்ணி
iii. கெய்கர் - முல்லர் எண்ணி

அடிப்படைத் தத்துவம்



B என்னும் மின்கலத்திலிருந்து V எனும் கலத்தில் பொருத்தப்பட்ட இரு மின் முனைகளுக்கிடையே மின்னழுத்தம் ஏற்படுத்தப் படுகிறது. V என்னும் கலத்தில் காற்று அல்லது ஹீலியம் அல்லது ஆர்கான் நிரப்பப் பட்டுள்ளது. மின் சுற்றில் வரும் மின் அளவை M என்னும் மின்னளவுமானி

அளக்கும். கதிரியக்கப் பொருளிலிருந்து வெளிப்படும் α அல்லது β துகள், V என்னும் கலத்தில் நுழைந்து அதனுள்ளிருக்கும் வாயுவை அயனியாக்கும். ஒரு நேர்மின் அயனியும் ஓர் எலெக்ட்ரானுமான அயனி இணைகள் உண்டாகும். துகளின் பாதையில் ஒரு செமீ. இடைவெளிக்குள் உண்டாக்கப்படும் அயனி இணைகளின் எண்ணிக்கையானது நியம அயனியாக்கம் எனப்படும். அயனியாக்கத்தின் விளைவாக, இரு மின் முனைகளுக்குமிடையே மின்னோட்டம் ஏற்படும். இந்த மின்னோட்டம், உள்ளே நுழைந்த துகளின் தன்மையையும், செலுத்தப்பட்ட மின்னழுத்தத்தையும் சார்ந்தது. இதனை விளக்கும் பொருட்டு, மின்னழுத்தத்திற்கெதிராக மின்னோட்டம் வரைபடம் வரையப்படுகிறது.



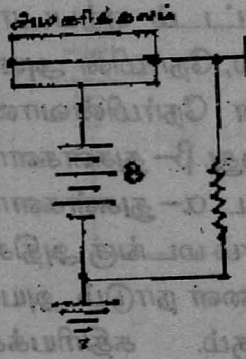
மின்னழுத்தம் செலுத்தப்படாதபோது எலெக்ட்ரானும் அயனியும் மீண்டும் இணைந்து விடுவதால், மின்னோட்டம் ஏற்படாது. சிறிதளவு மின்னழுத்தம் ஏற்படுத்தப்பட்டால், நேர்மின் அயனி எதிர்மின்வாயை நோக்கியும், எலெக்ட்ரான் நேர்மின்வாயை நோக்கியும் நகர்வதால் மின்னோட்டம் நிகழ்கிறது. β– துகள்களால் உண்டாக்கப்படும் நியம அயனியாக்கத்தை விட α– துகள்களால் உண்டாக்கப்படும் நியம அயனியாக்கம் ஆயிரம் மடங்கு அதிகம். மின்னழுத்தத்தை அதிகரித்தால். மின்வாய்களை நாடும் அயனி இணைகளின் எண்ணிக்கையும் அதிகமாகும். கதிரியக்கத்

துகள்களால் உண்டாக்கப்பட்ட அனைத்து அயனி இணைகளும் மின்வாய்களை அடைந்ததும் பூரித நிலை எய்தப்படும். இப்பகுதியில் அயனிக்கலம் பயன்படுத்தப்படும். இப்பகுதியில் மின்னழுத்தம் 100 V ஆகும்

பூரித நிலை அடைவதற்குத் தேவையான மின்னழுத்தத்தை விட அதிகமான மின்னழுத்தம் செலுத்தப்பட்டால், எலெக்ட்ரான்கள் அதிக ஆற்றல் பெற்று இரண்டாம் நிலை அயனி இணைகளை (secondary ion pairs) உண்டாக்கும்; ஆகவே மீண்டும் மின்னோட்டம் அதிகரிக்கும். மாபெரும் அளவில் அயனிகள் உண்டாவதை டவுன்செண்ட் (Townsend) என்பவர் கண்டுபிடித்ததால், இச்செயல் டவுன்செண்ட் பொழிவு (Townsend avalanche) எனப்படும். இப்பகுதியில் உண்டாகும் மின்னோட்டத்தின் திறன் முதல் நிலை அயனி இணைகளின் எண்ணிக்கைக்கு நேர் விகிதத்தில் இருப்பதால், இப்பகுதி விகிதப் பகுதி (proportional region) எனப்படும். β –துகள்களை விட ஆயிரம் மடங்கு அதிகமான அயனியாக்கத்தை α –துகள்கள் ஏற்படுத்துவதால், α –துகளின் மின்னோட்டத்திறனும் β – துகளின் மின்னோட்டத்திறனை விட ஆயிரம் மடங்கு அதிகமாகும். இதன் மூலம் α, β துகள்களை வேறுபடுத்தி இனங்காண முடியும்.

இதற்கு மேலும் மின் அழுத்தத்தை அதிகரித்தால், மின்னோட்டத்தின அளவு மாறாமல் நிலையாக இருக்கும். இப்பகுதியில் கெய்கள் - முல்லர் எண்ணி பயன்படுத்தப்படுகிறது.

அயனிக்கலம்

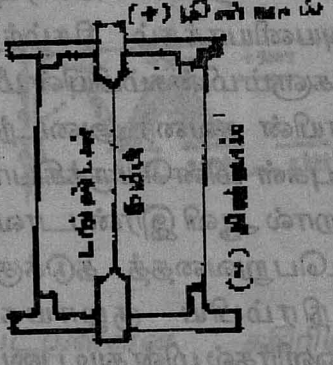


காற்று அல்லது ஆர்கான் அல்லது நைட்ரஜனால் நிரப்பப் பட்ட ஒரு நீள் உருளை வடிவக் குழாய் ஒரு மின் முனையாகவும், அதன் ஊடச்சில் பொருத்தப் பட்டுள்ள மெல்லிய உலோகக் கம்பி மற்றொரு மின் முனை

யாகவும் செயல்படுகின்றன. மின் துடிப்புகளைப் பெருக்குவதற்காக, உலோகக் கம்பி ஒரு மின்பெருக்கி (amplifier) உடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. பூரித மின்பகுதிக்குரிய 100 வோல்ட் மின்னழுத்தத்தில் இக்கருவி செயல்படுகிறது. அயனியாக்கக்கூடிய கதிர்கள் அயனிக்கலத்தின் உட்புகுந்ததும் மின் துடிப்புகள் உண்டாகும். மின் எண்ணிகள் மூலம் அவை எண்ணப்படும். மின் துடிப்பின் அளவு, மின் முனைகளுக்கிடையே உள்ள தூரத்திற்கும் நியம அயனியாக்கத்திற்கும் இடையிலுள்ள பெருக்குத் தொகைக்குச் சமமாகும். அயனிக்கலம் சிறிதாக இருந்தால் கூட α – துகள்களின் நியம அயனியாக்கம் அதிகமானதாவும், குறுகிய விரி பரப்பெல்லைக்குள் உண்டாவதாகவும் இருக்கும். β, γ கதிர்களுக்கு அளவிற் பெரிய அயனிக்கலம் தேவைப்படும். எனவே β, γ கதிர்கள் உடனிருந்தாலும் α – துகள்களை எண்ணுவதற்கு அயனிக்கலம் உதவும். ஆனால் அயனிக்கலத்தில் உண்டாக்கப்படும் மின்னோட்டம் மிகக் குறைவாதலால், வெற்றிடக்குழாய் மின் பெருக்கிகளையும் இணைத்தே பயன்படுத்த வேண்டும்.

விகித எண்ணி

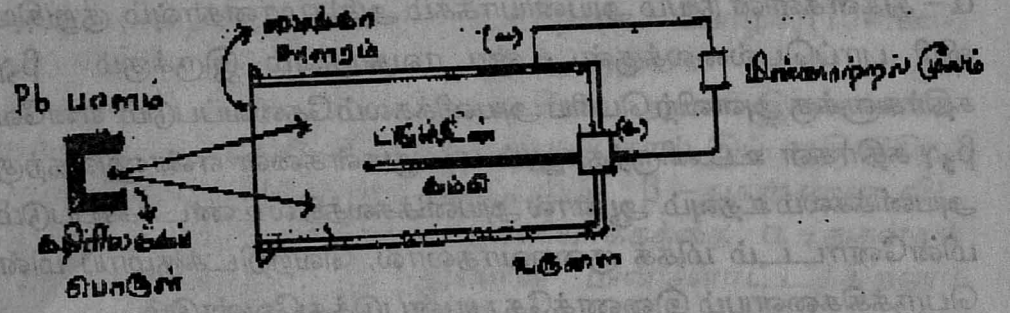
கதிரியக்கத் துகள்களால் உண்டாக்கப்பட்ட அயனிகள் இரண்டாம் நிலை அயனியாக்கத்தை ஏற்படுத்த வல்லவை.



முதல்நிலை அயனி இணை ஒன்றினால் உண்டாக்கப்படும் இரண்டாம் நிலை அயனிகளின் எண்ணிக்கை வாயு - பெருக்கற் காரணக்கூறு (gas - amplification factor) எனப்படும். இக்கருவியில் 500 முதல் 800V வரையிலான மின்னழுத்தம் பயன்படுத்தப் படுகிறது. கருவியினுள் H_2, Ar,

CO_2, CH_4 போன்ற வாயுக்களில் ஏதேனும் ஒன்று நிரப்பப்படும். β. γகதிர்களை விட α–கதிர்கள் அதிக அயனிகளைத் தோற்றுவிக்கும். எனவே α கதிர்களை ஆராய்வதற்கு விகித எண்ணி பொருத்தமானதாகும். தக்க அமைப்புகளால் β, γ கதிர்களால் ஏற்படும் சொற்ப அயனியாக்கத்தைப் புறக்கணிக்கலாம்.

கெய்கர் – முல்லர் எண்ணி (Geiger - Muller Counter)

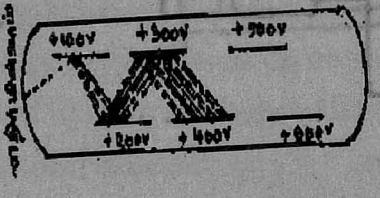


ஓர் உலோக உருளையின் ஊடச்சில் டங்ஸ்டன் கம்பி பொருத்தப்பட்டுள்ளது. உருளையினுள் 90% ஆர்கான் - 10% ஆல்கஹால் வாயு நிரப்பப்பட்டுள்ளது. உருளைக்கும் கம்பிக்குமிடையே 1000V மின்அழுத்தம் செலுத்தப்படுகிறது. அயனியாக்கும் திறனுடைய α, β, γ கதிர்கள் மைக்கா சாளரத்தின் வழியே உருளையினுட் புகுந்து ஆர்கான் வாயுவை அயனியாக்கும். எலெக்ட்ரான்கள் டங்ஸ்டன் கம்பியை நோக்கி விரையும். அவ்வமயம் மேலும் பன்மடங்கு அயனியாக்கம் நிகழ்ந்து, எண்ணிறந்த எலெக்ட்ரான்களும் அயனிகளும் மின்கம்பியின் மீது படரும். நேர்மின் அயனிகள் உருளையின் சுவரை அடைந்து மின்துடிப்பை ஏற்படுத்தும். இத்துடிப்புகள் மின்பெருக்கியால் பெருக்கப்பட்டு எண்ணப்படும். ஆல்கஹால் ஆவி இரண்டாவது முறையாக அயனிப் பொழிவு நடைபெறுவதைத் தடுக்கும். எண்ணிகளுடன் நியான் வாயு நிரம்பிய குழாய்கள் பொருத்தப்பட்டால், அதில் தோன்றும் ஒளிர்தல் மின்துடிப்பைக் கண்ணால் நேராகப் பார்க்க முடியும்.

II. மிளிர்தல் எண்ணி (Scintillation Counter)

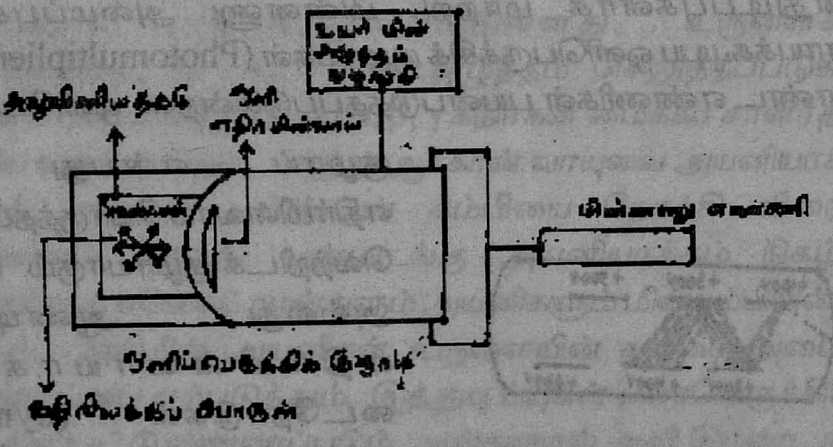
α – துகள்கள் சிங்க் சல்பைடு திரை மீது படும்போது மிளிர்தல் ஏற்படும் என்ற பண்பின் அடிப்படையில் ஸ்பின்தாரியோஸ்கோப் (Spintharioscope) என்ற கருவி வடிவமைக்கப்பட்டது. β.γ கதிர்களுக்கு இத்தகைய மிளிர்தலை ஏற்படுத்தும் பண்பு கிடையாது.

ஒரு முனையில் ZnS திரையும், மறுமுனையில் லென்சும் பொருத்தப்பட்ட ஒரு குழாயில், திரையிலிருந்து 1 மிமீ. தூரத்தில் கதிரியக்கப் பண்புடைய பொருள் வைக்கப்பட்டுள்ளது. கதிரியக்கத்தால் திரையில் ஏற்படும் ஒளிச்சிமிட்டல்கள் எண்ணப்படுகின்றன. இந்த அமைப்பை மேலும் சீர்திருத்தி மிளிர்தல் எண்ணிகள் வடிவமைக்கப்பட்டுள்ளன. இவை ஒரு நொடியில் பல மில்லியன் ஒளிச்சிமிட்டல்களை எண்ண வல்லவை. α, β. γ கதிர்களால் மிளிரக்கூடிய பொருட்கள் இதில் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. தாலியத்தால் செயல்திறனூட்டப்பட்ட ஆல்கைல் ஹாலைடுகள், நாஃப்தலீன், ஆன்த்ரசீன், சைலீனில் கரைக்கப்பட்ட டெர்ஃபினைல் ஆகியவை நின்றொளிர் பொருட்களாகும் (Phosphors). ஒளிச்சிமிட்டல்களை மின்துடிப்புகளாக மாற்றி, மின்னணு அமைப்புகளால் ஆராயக்கூடிய ஒளிபெருக்கிக் குழாய்கள் (Photomultiplier tubes) கொண்ட எண்ணிகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. ஒளிபெருக்கிக் குழாய் என்பது ஒளி எதிர்மின்வாய் பொருத்தப்பட்ட வெற்றிடக் குழாயாகும். சீசியம் அல்லது ஆண்டிமணி எதிர்மின்வாயாகவும், டைநோடுகள் (dynodes) எனப்படும் நேர்மின் முனைகள் வரிசையாகவும் அமைக்கப் பட்டுள்ளன. கதிரியக்கப் பொருளால் உருவாக்கப்பட்ட மிளிரொளி, எதிர்மின்வாயில் மோதும் போது ஒளிமின்



விளைவினால் எலெக்ட்ரான்கள் உமிழப்படும். எதிர்மின்வாய்க்கும் டைநோடுகளுக்குமிடையே நிலைமின் புலத்தில் முடுக்கப்பட்ட எலெக்ட்ரான்கள் டை'நோடைத் தாக்கும். அவ்வாறு தாக்குகின்ற ஒவ்வொரு எலெக்ட்ரானும் ஏறத்தாழ பத்து இரண்டாம் நிலை எலெக்ட்ரான்களை உமிழ வைக்கும். ஒவ்வொரு டைநோடிலும் மேலும் மேலும் அதிக அளவில் எலெக்ட்ரான்கள் பெருகுவதால், நேர் மின்வாயை வந்தடையும் மின்துடிப்பு, எதிர்மின்வாயில் உமிழப்பட்ட எலெக்ட்ரான் மின்னோட்டத்தை விடப் பன்மடங்கு அதிகமாக இருக்கும்.

இந்த அடிப்படைத் தத்துவத்தைப் பயன்படுத்தி மிளிர்தல் எண்ணிகள் வடிவமைக்கப்பட்டுள்ளன. 1947-ம் ஆண்டில், H. கால்மன்(H. Kall mann) என்பவர் வடிவமைத்த கருவியில் மிளிரும் பொருளாக நாஃப்தலீன் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இது ஒரு மெல்லிய அலுமினியத் தகட்டால் சுற்றப்பட்டு, ஒளி பெருக்கிக் குழாயின் மேற் பகுதியில் பொருத்தப்படுகிறது. எதிர்மின்வாயை நோக்கி, அலுமினியத் தகட்டால் மிளிரொளி பிரதிபலிக்கப் படுகிறது.

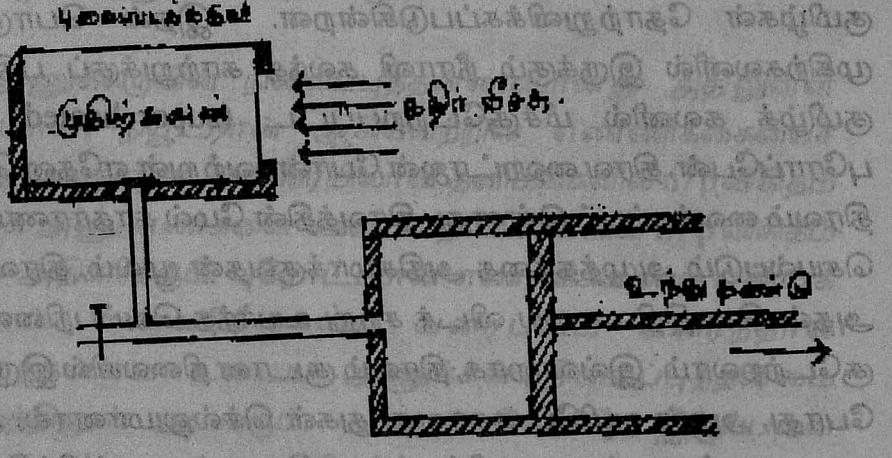


மிளிரொளி எதிர்மின் வாயினின்றும் எலெக்ட்ரான்களை வெளிப்படுத்தி, மேற்கூறியவாறு மின்துடிப்பை ஏற்படுத்தும். கருவியுடன் இணைக்கப்பட்ட எண்ணி மின்துடிப்புகளை ஆராயும்.

III. புகைப்பட முறை

1. வில்சனின் முகிற்கலம் (Wilson's Cloud Chamber)

C.T.R. வில்சன் என்பவர் வடிவமைத்த முகிற் கலத்தில் அயனியாக்கும் கதிர்கள் பயணிக்கும் பாதை புகைப்படமெடுக்கப்படுகிறது. முகிற் கலத்தில் நீராவியால் பூரிதமடைந்த காற்று நிரப்பப்பட்டுள்ளது. கதிரியக்கத்துகள் கலத்தினுள் செல்லும் போது அதில் நிரப்பப்பட்டுள்ள, வாயுவின் அழுத்தம் திடீரெனக் குறைக்கப்படுகிறது. இவ்வாறு வாயு வெப்பமாறா நிலையில் விரிவடைகின்றபோது, நீராவி குளிர்விக்கப்பட்டு, வாயுவின் அயனிகள் மீது நீர்த்துளிகளாகப் படிகிறது. எனவே கதிரியக்கத் துகள்கள் செல்லும் பாதை நீர்த்துளிகளால் அடையாளம் காட்டப்படுகிறது. இப்பாதைச் சுவட்டைப் புகைப்படம் எடுக்கலாம்.



கதிர்வீச்சை உட்புக விடுவதற்குக் கண்ணாடிச் சாளரம் பொருத்தப்பட்ட, அழுத்தத்தைக் குறைப்பதற்காக உந்து தண்டுடன் இணைக்கப்பட்ட முகிற்கலத்தில் நீராவியால் பூரிதமடைந்த வாயு

அல்லது தூசி நீக்கிய காற்று நிரப்பப்பட்டுள்ளது. உந்துதண்டை இயக்குவதன் மூலம் அழுத்தத்தைக் குறைக்கலாம். கதிர்வீச்சினால் காற்றில் அயனியாக்கம் நிகழும். வெப்பம் மாறா நிலையில் விரிவடைந்ததால் நீராவி குளிர்ந்து, நீர்த்துளிகள் அயனிகள் மீது படியும். கதிரின் பாதை நீர்த்துளியால் புலப்பட, உடனடியாக அது புகைப்படமெடுக்கப்படுகிறது.

சுவடுகளின் தனித்தன்மையிலிருந்து, துகள்களை இனங்காண முடியும். β – துகள்களின் பாதை மெல்லியதாகவும், α – துகள்களின் பாதை நேரானதாகவும் அடர்த்தியாகவும் இருக்கும்.

ii. குமிழ்க்கலன் (Bubble Chamber)

குமிழ்க்கலனின் செயல்பாடு ஏறத்தாழ முகிற்கலனின் செயற்பாட்டிற்கு நேரெதிராக உள்ளது எனலாம். நீராவி குளிர்ந்து நீர்த்திவலைகளாவதற்கு பதிலாக, குமிழ்க்கலனில் ஆவியின் குமிழ்கள் தோற்றுவிக்கப்படுகின்றன. இதன் பொருட்டு, முகிற்கலனில் இருக்கும் நீராவி கலந்த காற்றுக்குப் பதிலாக, குமிழ்க் கலனில் மீச்சூடேற்றப்பட்ட (super heated) திரவ புரோப்பேன், திரவ ஹைட்ரஜன் போன்றவற்றுள் ஏதேனுமொரு திரவம் வைக்கப்பட்டுள்ளது. திரவத்தின் மேல் சாதாரணமாகச் செயல்படும் அழுத்தத்தை அதிகமாக்குவதன் மூலம், திரவத்தை அதன் கொதிநிலையை விடச் சற்று உயர்ந்த வெப்பநிலைக்குச் சூடேற்றலாம். இவ்வாறாக, திரவம் சூடான நிலையில் இருக்கும் போது, அதன் வழியே ஏதாவது துகள் செல்லுமானால், அதை மையமாக வைத்து, குமிழ்கள் உண்டாக ஆரம்பிக்கின்றன. துகள்கள் செல்லும் பாதையில் தோன்றும் குமிழ்களைப் புகைப்படம் எடுத்து, அதனைக் கூர்ந்து ஆராய்வதன் மூலம் கதிரியக்கத் துகள்களின் மின்னோட்டம், ஆற்றல் முதலியவற்றைக் கணிக்கலாம்.

கதிரியக்கக் கொள்கை

கதிரியக்கம் என்பது அணுக்கருவின் பண்பாகும். கதிரியக்கச் செயலையும், கதிர்கள் உண்டாவது பற்றியும் ருத்தர்ஃபோர்டு, சாடி (Rutherford and Soddy) ஆகியோர் கொள்கை விளக்கமளித்தனர்.

i. கதிரியக்கத் தனிமங்களின் அணுக்கள் நிலையற்றவை.

ii. கதிரியக்க அணுக்களின் உட்கருவின் பகுதிகளான α, β துகள்கள் உமிழப்படுகின்றன.

iii. அணுக்கருச் சிதைவின்போது, இரண்டாம் நிலை விளைவுகளால் γ கதிர்கள் உண்டாகின்றன.

iv. கதிரியக்க அணுக்கள் சிதையும்போது தாய் அணுவின் இயற்பிய, வேதிய பண்புகளினின்றும் வேறுபட்ட பண்புகளை உடைய புதிய அணுக்கள் தோன்றும்.

அணுக்கருவின் நிலைப்புத்தன்மையானது அதிலுள்ள புரோட்டான், நியூட்ரான் ஆகியவற்றின் எண்ணிக்கையைச் சார்ந்தது. அணுஎண் 20 வரையிலான தனிமங்களில் n/p விகிதம் = 1. அதிக அணு எண்களை உடைய தனிமங்களில் n/p விகிதம் 1.6 வரை அதிகரிக்கும். புரோட்டான் எண்ணிக்கைக்கு எதிராக நியூட்ரான் எண்ணிக்கையை வரைபடம் வரைந்தால் நிலைப்புத்தன்மை உடைய அணுக்கள் நிலைப்புத்தன்மை மண்டலத்தினுள் அடங்கும். அதன் வெளியே இருப்பவை நிலைப்புத் தன்மையற்று கதிரியக்கமுடையவையாய் இருக்கும். கதிரியக்கம் மூலம் தன்னிச்சையாய் வேறு ஐசோடோப்பாக மாறி, நிலையான n/p விகிதத்தை அடையும்.

ஃபஜான் – சாடி இடப்பெயர்ச்சி விதி (Fajan-Soddy's Group displacement law)

α - துகள்கள் என்பவை ஹீலியம் அணுக்கருக்கள். ஆதலால், ஓர் அணுக்கரு ஒரு α - துகளை உமிழ்ந்தால், அதன் நிறையில் நான்கு அலகும், அதன் நேர் மின்னேற்றத்தில் இரண்டு அலகும் குறையும். எனவே இவ்வினை மூலம் கிடைக்கும் புதிய அணு, தாய்த்தனிமத்தை விட நிறை எண் 4 குறைவாகவும், அணு எண் 2 அலகு குறைவாகவும் இருக்கும்.

ரேடியம்		ரேடான்
அணு எண் 88	– α - துகள்	அணு எண் 86
நிறை எண் 226	⟶	நிறை எண் 222
தொகுதி II		தொகுதி 0

β - துகள் என்பது எலக்ட்ரான் துகளாகும். அது ஓரலகு எதிர் மின்னேற்றம் உடையது புறக்கணிக்கத்தக்க நிறை உடையது. எனவே, β - கதிர்வீச்சினால் உண்டாகும் புதிய தனிமம் ஓரலகு அணுஎண் அதிகமானதாகவும் நிறைஎண் மாறாததாகவும் இருக்கும்.

யுரேனியம் X_1		யுரேனியம் X_2
அணு எண் 90	– β - துகள்	அணுஎண் 91
நிறை எண் 234	⟶	நிறை எண் 234
தொகுதி IV		தொகுதி V

இம்மாற்றங்களைத் தொகுத்து ஃபஜான்ஸ், ரஸ்ஸல், சாடி ஆகியோர் தொகுதி இடப்பெயர்ச்சி விதியை (Group Displacement Law) வெளியிட்டனர். ஒரு α - துகளை உமிழ்வதன் மூலம் உண்டாகும் புதிய தனிமத்தின் அணுஎண் ஈரலகு குறைவாக இருப்பதால், தனிம அட்டவணையில் அதன் இடம், தாய்த்தனிமம் அமைந்த தொகுதியினின்றும் இரு தொகுதிகள் பின்னோக்கியமைந்த தொகுதியில் அமையும். ஒரு β - துகளை இழப்பதன் மூலம் உண்டாகும் சேய்த்தனிமத்தின் அணுஎண்

ஓரலகு அதிகமாக இருப்பதால், தனிம அட்டவணையில் அதன் இடம், தாய்த் தனிமம் அமைந்த தொகுதியினின்றும் ஒரு தொகுதி முன்னோக்கியமைந்த தொகுதியில் அமையும்.

எடுத்துக்காட்டு

IV A தொகுதி V A தொகுதி VI A தொகுதி

Pb^{211}_{82} $\xleftarrow{-\alpha \text{ - துகள்}}$ Po^{215}_{84}

$\xrightarrow{-\beta \text{ - துகள்}}$ Bi^{211}_{83} $\xrightarrow{-\beta \text{ - துகள்}}$ Po^{211}_{84}

Po^{215}_{84} தனிமம் ஒரு α - துகளையும், தொடர்ந்து இரு β - துகள்களையும் இழந்த பின் Po^{211}_{84} ஆக மாறுகிறது. ஒத்த அணு எண்ணும், வேறுபட்ட நிறை எண்ணும் உடைய ஒரே தனிமத்தின் இருவேறு அணுக்கள் ஐசோடோப்புகள் எனப்படும்.

Pb^{211}_{84} அணுக்கருவிலிருந்து ஒரு β - துகள் உமிழப்பட்ட பின் Bi^{211}_{84} அணுக்கருவும், அதிலிருந்து தொடர்ந்து மற்றொரு β - துகள் உமிழப்பட்ட பின் Po^{211}_{84} அணுக்கருவும் உண்டாகின்றன. இந்த மூன்று அணுக்களும் ஒத்த நிறை எண்களும் வேறுபட்ட அணு எண்களும் கொண்ட ஐசோபார்களாகும் (isobars).

கீகர் – நட்டல் விதி (Geiger - Nuttal Rule)

இவ்விதி கதிரியக்க மாறிலிக்கும் α - துகள்களின் வீச்செல்லைக்கும் உள்ள தொடர்பைக் கூறும். α - துகளின் வீச்செல்லை என்பது அயனியாக்கியாக α - துகள் செயல்படத் தொடங்கும் முன் அது காற்றில் கடக்கும் தூரமாகும். இவ்விதியின் கணிதச் சமன்பாடு: $\log \lambda = b + c \log R$.

λ = கதிரியக்க மாறிலி

R = α - துகளின் வீச்செல்லை (Range)

b = வெவ்வேறு கதிரியக்க வரிசைக்கும் வெவ்வேறு மதிப்பை உடைய மாறிலி

c = பொதுவான மாறிலி

இச்சமன்பாடு நேர்கோட்டிற்குரிய சமன்பாடு. எனவே $\log \lambda$ மதிப்பிற்கெதிராக $\log R$ மதிப்பை வரைபடம் வரைந்தால் நேர்கோடு கிடைக்கும். மாறிலியான c நேர்கோட்டின் சாய்விற்குச் சமமாகும்.

கதிரியக்கச் சிதைவு வீதம் (Rate of disintegration)

ஒரு தனிமத்தின் கதிரியக்கத் திறன் என்பது, அது ஒரு சேய்த்தனிமமாக மாறும் வேகத்தின் மூலம் அளக்கப்படுகிறது. கதிரியக்கச் சிதைவு வீதமானது கதிரியக்கத் தனிமத்தின் தன்மையைச் சார்ந்ததேயன்றி புறக் காரணக் கூறுகளால் (வெப்பநிலை, அழுத்தம் போன்றவை) பாதிக்கப்படாது.

கதிரியக்கச் சிதைவு விதிகளின்படி, ஓரலகு நேரத்தில் சிதைந்து மறையும் கதிரியக்கத் தனிமத்தின் அளவு, அதன் ஆரம்ப அளவிற்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும்.

ஆரம்பத்தில் N அணுக்களை உடைய A என்ற தனிமம் கதிரியக்கச் சிதைவால் B என்ற தனிமமாக மாறுகிறது.

$$A \xrightarrow{\text{கதிரியக்கச் சிதைவு}} B$$

dt என்ற சிறு கால அளவில் சிதைவடையும் அணுக்களின் எண்ணிக்கை dN எனில், கதிரியக்கச் சிதைவு வீதம்,

$$-\frac{dN}{dt}$$ ஆகும்.

விதியின்படி,

$$-\frac{dN}{dt} \alpha N$$

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda . N \ldots (1)$$

λ சிதைவு மாறிலி அல்லது கதிரியக்க மாறிலி.

இச்சமன்பாட்டை,

$$-\frac{dN}{N} = \lambda . dt \ldots (2)$$

என்றும் மாற்றி எழுதலாம்.

இதனைத் தொகைப்படுத்தினால்,

$$-\ln N = \lambda t + c \quad \ldots (3)$$

c - தொகைப்படுத்தல் மாறிலி

t = 0 வாக இருக்கும்போது, $N = N_0$ என்றால், அப்போது,

$$-\ln N_0 = (\lambda \times o) + c$$

$$= c$$

c யின் மதிப்பை சமன்பாடு (2)ல் பதிலீடு செய்தால்,

$$-\ln N = \lambda t - \ln N_0$$

$$\ln N_0 - \ln N = \lambda t$$

$$\ln \frac{N_0}{N} = \lambda t \ldots (4)$$

அல்லது, $$\lambda = \frac{1}{t} \ln \frac{N_0}{N}$$

அல்லது, $$\lambda = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{N_0}{N}$$

λ வின் அலகு நேரம் $^{-1}$.

இச்சமன்பாட்டின் மூலம், கதிரியக்கச் சிதைவு ஒரு முதல் வகை வினை என்பதை அறியலாம்.

மேலும் (4) சமன்பாட்டிலிருந்து,

$$\frac{N_0}{N} = e^{+\lambda/t}$$

அல்லது, $$\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda/t}$$

அதாவது, $N = N_0 . e^{-\lambda/t}$

இச்சமன்பாட்டிலிருந்து கதிரியக்கச் சிதைவு ஒரு அடுக்குக்குறி (exponential) சிதைவுச் செயல் என்பது தெளிவாகும். அதாவது, அணுக்களின் எண்ணிக்கை மாற்றம் அடுக்குக்குறியாக இருப்பதாலும், அணுக்களின் எண்ணிக்கை சிதைவு வேகத்திற்கு நேர்விகிதத்தில் இருப்பதாலும், சிதைவு வேக மாற்றமும் அடுக்குக்குறியாக இருக்கும். சிதைவு வேகத்தின் அலகு க்யூரி. 1 க்யூரி = 3.7×10^{10} சிதைவு / விநாடி.

அரை ஆயுட் காலம் (Half - Life Period)

1904-ஆம் ஆண்டில், ரூத்தர் போர்டு வகுத்த கருத்துருவின்படி, ஒரு கதிரியக்கத் தனிமத்தின் அரை ஆயுட்காலம் அல்லது அரைச் சிதைவுக் காலம் என்பது கதிரியக்கத் தனிமத்தின் மொத்த அளவில் பாதியளவு சிதைவடைவதற்குத் தேவைப்படும் காலமாகும். ஒரு தனிமத்தின் கதிரியக்கத் திறனுக்கு அரை ஆயுட்காலம் ஓர் அளவுகோலாகும். குறைவான அரை ஆயுட்காலம் கொண்ட தனிமங்கள் அதிகத் திறனுடன் விரைவாகச் சிதைவடைகின்றன.

$t_{½}$ என்பது ஒரு தனிமத்தின் அரை ஆயுட்காலமெனில், ஆரம்பத்தில் N_0 அணுக்களைக் கொண்ட அத்தனிமம் $t_{½}$ காலம் கடந்த பிறகு, $N_0/2$ அணுக்களைக் கொண்டுள்ளது. இது N என்று குறிக்கப்படும்.

அதாவது, $$N = \frac{N_0}{2}$$

அல்லது $$\frac{N_0}{N} = 2$$

இம்மதிப்பை, கதிரியக்கச் சிதைவு வீதச் சமன்பாட்டில் பொருத்தினால்,

$$\lambda = \frac{2.303}{t_{½}} \log 2$$

ஆனால் $\log 2 = 0.3010$

ஆகவே, $$\lambda = \frac{2.303}{t_{½}} \times 0.3010$$

$$= \frac{0.693}{t_{½}}$$

அல்லது $t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}$

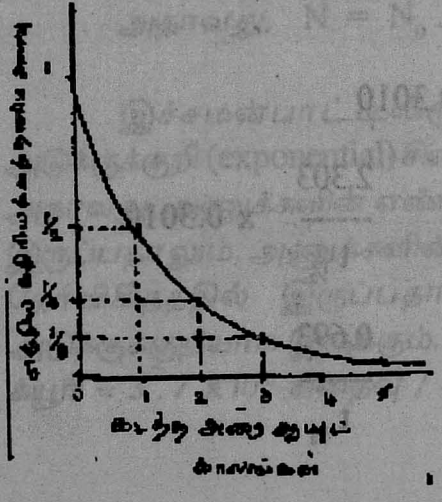
இதிலிருந்து ஒரு கதிரியக்கத் தனிமத்தின் அரை ஆயுட்காலம் அதன் சிதைவு மாறிலியைப் பொறுத்திருக்கிறது என்றும், அதன் மதிப்பு ஒரு தனிமத்திற்குரிய மாறிலி என்றும் அறிகிறோம்.

ஒவ்வொரு தனிமத்திற்கும் குறிப்பிட்ட அரை ஆயுட்காலம் உண்டு; அக்காலம் ஒரு நொடியின் சிறு கூறாகவும் இருக்கலாம்; மணித்துளிகளாகவோ, நாட்களாகவோ, பல நூற்றாண்டுகளாகவோ கூட இருக்கலாம்.

தனிமம்	அரை ஆயுட்காலம்
தோரியம்	1.39×10^{10} வருடங்கள்
ரேடான் வாயு	3.8 நாட்கள்
ரேடியம் B	26.8 நிமிடங்கள்
ரேடியம் C^1	1.5×10^{-4} விநாடிகள்

சராசரி ஆயுட்காலம் (Average Life Period)

ஒரு கதிரியக்கத் தனிமம் சிதையும் வீதம், அதன் ஆரம்ப அளவைச் சார்ந்ததாகும். அந்த அளவு குறையக் குறைய, கதிரியக்கத்திறன், அதாவது சிதையும் வீதமும் குறையும். எனவே, அப்பொருளின் சிதைவு ஒரு முடிவில்லாத செயலாகும். அதன் முழுச் சிதைவுக் காலம் எல்லையற்றதாகும். எனவே, அதன் சராசரி ஆயுட்காலம் வரையறுக்கப்படுகிறது. சராசரி ஆயுட்காலம் என்பது ஒரு கதிரியக்கத் தனிமத்தின் சிதைவு மாறிலியின் தலைகீழ் விகிதமாகும்.



$$t_{av} = \frac{1}{\lambda}$$

ஆனால் $$\lambda = \frac{0.693}{t_{1/2}}$$

$$\therefore t_{av} = \frac{t_{1/2}}{0.693}$$

$$\therefore t_{av} = 1.44 \times t_{1/2}$$

அதாவது, சராசரி ஆயுட்காலம் = 1.44 x அரை ஆயுட்காலம்.

கதிரியக்கச் சமநிலை (Radioactive Equilibrium)

ஒரு நீண்ட ஆயுளை உடைய கதிரியக்கத் தனிமம் A சிதைவடையும்போது, B, C, D என்னும் சேய்த் தனிமங்கள் அடுத்தடுத்து தொடர்ச்சியாக உண்டாகலாம்.

A → B → C → D

தாய்த் தனிமம் — கதிரியக்க வழித்தோன்றல்கள்

சிறிது காலத்திற்குப் பின், ஏதேனும் ஒரு சேய்த்தனிமம் சிதைவடையும் வேகம், அதன் உருவாகும் வேகத்திற்குச் சமமாக ஆகும்.

எடுத்துக்காட்டாக B என்ற சேய்த்தனிமம் A என்ற தாய்த்தனிமத்திலிருந்து உண்டாகும் வேகம், அது தாய்த்தனிமமாகச் செயல்பட்டு C யாகச் சிதைவடையும் வேகத்திற்குச் சமமாகும். இந்நிலை கதிரியக்கச் சமநிலை என்று கூறப்படுகிறது. A, B ஆகிய

தனிமங்களின் சிதைவு மாறிலிகள் λ_1 , λ_2 என்றும், அணுக்களின் எண்ணிக்கை N_1 , N_2 என்றும் இருந்தால்,

சிதைவடையும் A அணுக்களின் எண்ணிக்கை } = { உண்டாகும் B அணுக்களின் எண்ணிக்கை

$$= \lambda_1 N_1$$

சிதைவடையும் B அணுக்களின் எண்ணிக்கை } $= \lambda_2 N_2$

சமநிலையில், $\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$$

ஆனால், $1 / \lambda = t_{av}$ - சராசரி ஆயுட்காலம்

ஆகவே, $$\frac{N_1}{N_2} = \frac{t_{av1}}{t_{av2}}$$

ஆகவே, சமநிலையில் A, B ஆகிய இரு தனிமங்களும் அவற்றின் சராசரி ஆயுட்காலங்களின் விகிதத்தில் உள்ளன. கதிரியக்கத் தனிமத்தின் கதிர்வீச்சுத் தன்மை, வெப்ப, அழுத்த மாற்றங்களினாலும், மற்றும் வேதி மாற்றங்களினாலும் பாதிக்கப்படுவதில்லை. எனவே, கதிரியக்க மாற்றங்கள் மீளும் தன்மையுடையன அல்ல.

கதிரியக்க வரிசைகள் (Radioactive series)

இயற்கையாகவே கதிரியக்கம் உடைய தனிமங்கள் அணு எண் 8 லிருந்து அணு எண் 92க்குள் அமைந்துள்ளன. இவை ஒரு

α - துகளை உமிழ்ந்தால் அணு எண்ணில் இரண்டலகு குறைவாகக் கொண்ட சேய்த் தனிமத்தையும், ஒரு β - துகளை இழந்தால், அணு எண்ணில் ஓரலகு அதிகமான சேய்த் தனிமத்தையும் உண்டாக்கும். விளைபொருளின் அணு எண் தாய்த்தனிமத்தின் அணு எண்ணிலிருந்து மாறுபட்டு இருப்பதால், ஒவ்வொரு கதிர்வீச்சின் விளைவாகவும் புதிய தனிமங்கள் தோற்றுவிக்கப்படும். புதிய தனிமமும் கதிரியக்கம் கொண்டதாயிருப்பின், அது சிதைந்து மற்றொரு தனிமமாக மாறும். இச்செயல் சங்கிலித் தொடர் போல் தொடர்ந்து, ஒரு கதிரியக்கமற்ற நிலையான தனிமம் உண்டாகும்போது முடிவுறும். ஆரம்பத்தில் எடுத்துக் கொண்ட தனிமத்திலிருந்து இறுதியாகக் கிடைக்கும் தனிமம் வரை தொடர்ச்சியாகக் கிடைக்கும் தனிமங்களின் தொகுப்பு கதிரியக்க வரிசை எனப்படும்.

இயற்கையில் கிடைக்கும் கதிரியக்கத் தனிமங்கள் மூன்று வரிசைகளாய்ப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன. அவை:

4n வரிசை - தோரியம் வரிசை - Th^{232} முதல் Pb^{208} வரை

4n+2 வரிசை - யுரேனியம் வரிசை - U^{238} முதல் Pb^{206} வரை

4n+3 வரிசை - ஆக்டினியம் வரிசை - $U^{235} \rightarrow Ac^{227}$ முதல் Pb^{207} வரை

ஒரு வரிசையிலுள்ள தனிமங்களின் நிறை எண்கள் சரியாக நான்கால் வகுபடுமானால் அவ்வரிசை 4n வரிசை என்று குறிக்கப்படுகிறது; நான்கால் வகுக்கும்போது வகுத்த மீதம் 1, 2, 3 என்று கிடைத்தால், அவற்றுக்குரிய வரிசைகள் முறையே 4n+1, 4n+2, 4n+3 என்று அழைக்கப்படுகின்றன. 4n+1, 4n+2, 4n+3 ஆகிய மூன்று வரிசைகளிலும் இறுதியாகக் கிடைக்கும் தனிமங்கள் லெட்டின் ஐசோடோப்புகளாக இருக்கின்றன.

4n+1 வரிசை நெப்டியூனியம் வரிசை எனப்படும். இதில் Np^{237} முதல் Bi^{209} வரையிலான தனிமங்கள் உள்ளன. இவ்வரிசையிலுள்ள எந்தவொரு தனிமமும் இயற்கையில் கிடைப்பது இல்லை. அவற்றின் வாழ்வுக்காலம் மிகவும் குறுகியது. பிற இயற்கைக் கதிரியக்க வரிசைகளிலிருந்து 4n+1 வரிசை பின்வருமாறு வேறுபடுகிறது:

1. இயற்கைக் கதிரியக்க வரிசைகளின் இறுதித் தனிமம் லெட் ஐசோடோப்பாகும். ஆனால் 4n+1 வரிசையில் இறுதித் தனிமம் பிஸ்மத் ஆகும்.

2. இறுதித் தனிமம் தவிர, 4n+1 வரிசையிலுள்ள வேறெந்தத் தனிமமும் இயற்கையில் கிடைப்பதில்லை.

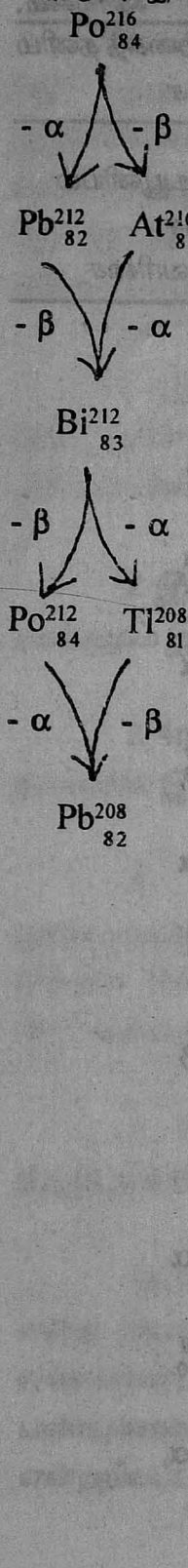
3. 4n+1 வரிசையில் இடம்பெறும் எந்தப் பொருளும் வாயு நிலையில் இல்லை.

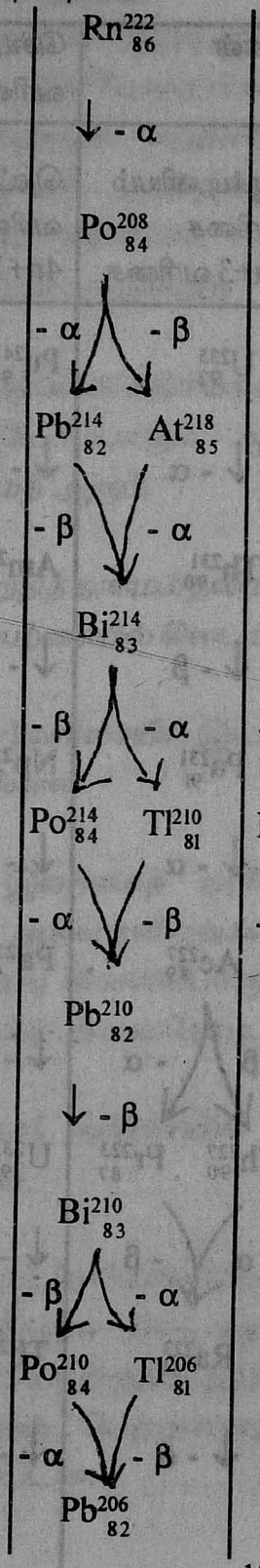
4. இயற்கைத் தனிம வரிசையில் ஃப்ரான்ஷியம், அஸ்டாடின் ஆகிய தனிமங்கள் அதிக முக்கியத்துவம் இல்லாத, கிளைச் சிதைவு விளைபொருட்களாகக் கிடைக்கும். ஆனால் 4n+1 வரிசையில் அவை நேரடி விளைபொருட்களாகும்.

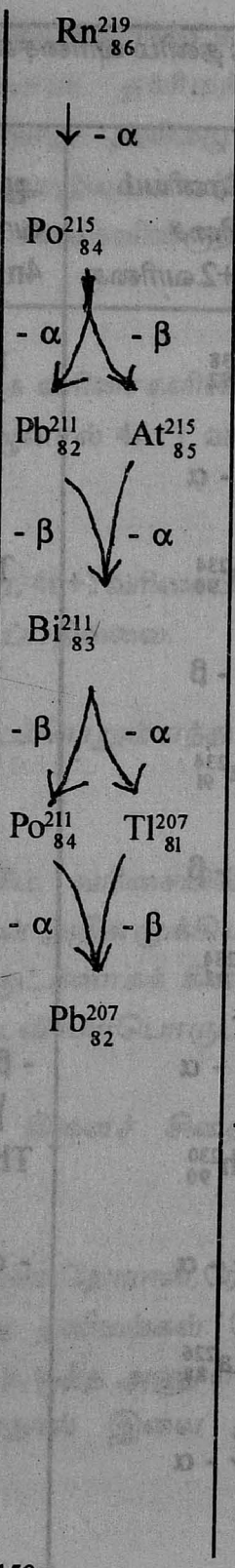
5. 4n+1 வரிசையில் கிளைச் சிதைவுகள் அடிக்கடி நிகழ்வதில்லை.

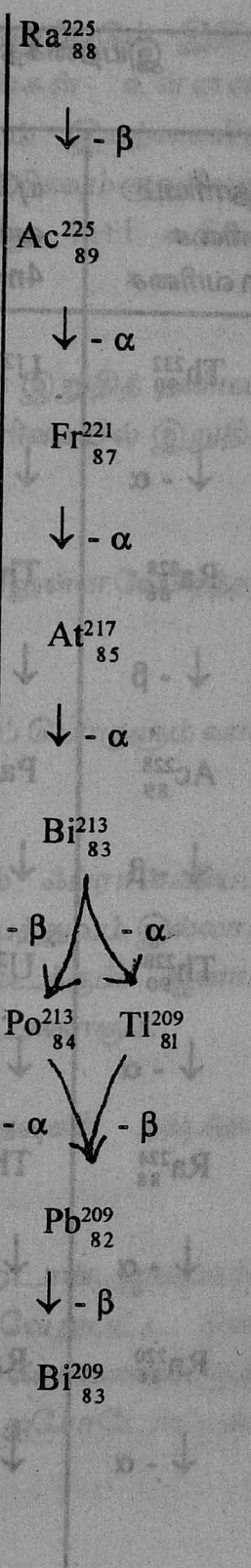
4n, 4n+2, 4n+3 வரிசைகளில் தோரான், ரேடான், ஆக்டினான் என்ற பெயர்களில் கிடைத்த தனிமங்கள் வேறுபட்ட நிறை எண்களைப் பெற்றிருந்தாலும், ஒத்த அணு எண்களையும், ஒத்த பண்புகளையும் பெற்றுள்ளதால் இவை ஐசோடோப்புகள் என்றறியப்பட்டன.

இயற்கைத் தனிம வரிசைகள்			செயற்கைத் தனிம வரிசை
தோரியம் வரிசை 4n வரிசை	யுரேனியம் வரிசை 4n+2 வரிசை	ஆக்டினியம் வரிசை 4n+3 வரிசை	நெப்டியூனியம் வரிசை 4n+1 வரிசை
Th^{232}_{90}	U^{238}_{92}	U^{235}_{92}	Pu^{241}_{94}
↓ - α	↓ - α	↓ - α	↓ - β
Ra^{228}_{88}	Th^{234}_{90}	Th^{231}_{90}	Am^{241}_{95}
↓ - β	↓ - β	↓ - β	↓ - α
Ac^{228}_{89}	Pa^{234}_{91}	Pa^{231}_{91}	Np^{237}_{93}
↓ - β	↓ - β	↓ - α	↓ - α
Th^{228}_{90}	U^{234}_{92}	Ac^{227}_{89}	Pa^{233}_{91}
↓ - α	↓ - α	- β ↙ ↘ - α	↓ - β
Ra^{224}_{88}	Th^{230}_{90}	Th^{227}_{90} Fr^{223}_{87}	U^{233}_{92}
↓ - α	↓ - α	- α ↘ ↙ - β	↓ - α
Rn^{220}_{86}	Ra^{226}_{88}	Ra^{223}_{88}	Th^{229}_{90}
↓ - α	↓ - α	↓ - α	↓ - α


Po^{216}_{84}
- α
- β
Pb^{212}_{82}
At^{216}_{85}
- β
- α
Bi^{212}_{83}
- β
- α
Po^{212}_{84}
Tl^{208}_{81}
- α
- β
Pb^{208}_{82}


Rn^{222}_{86}
- α
Po^{208}_{84}
- α
- β
Pb^{214}_{82}
At^{218}_{85}
- β
- α
Bi^{214}_{83}
- β
- α
Po^{214}_{84}
Tl^{210}_{81}
- α
- β
Pb^{210}_{82}
- β
Bi^{210}_{83}
- β
- α
Po^{210}_{84}
Tl^{206}_{81}
- α
- β
Pb^{206}_{82}


Rn^{219}_{86}
- α
Po^{215}_{84}
- α
- β
Pb^{211}_{82}
At^{215}_{85}
- β
- α
Bi^{211}_{83}
- β
- α
Po^{211}_{84}
Tl^{207}_{81}
- α
- β
Pb^{207}_{82}


Ra^{225}_{88}
- β
Ac^{225}_{89}
- α
Fr^{221}_{87}
- α
At^{217}_{85}
- α
Bi^{213}_{83}
- β
- α
Po^{213}_{84}
Tl^{209}_{81}
- α
- β
Pb^{209}_{82}
- β
Bi^{209}_{83}

சிதைவு முறைகள் (Modes of decay)

நிலையற்ற அணுக்கருக்கள் சிதைவடையும்போது, கதிர்களை உமிழ்கின்றன. இவை அணுக்கருவிலிருந்து நேரடியாகவோ, ஆர்பிட்டால் எலெக்ட்ரான்களின் அமைப்பில் ஏற்படும் மாற்றங்களினாலோ வெளிப்படுகின்றன. உட்கரு சிதைவடையும் முறைகளாவன:

i. α - கதிர் வீச்சின் மூலம்
ii. β - கதிர் வீச்சின் மூலம்
iii. γ - கதிர் வீச்சின் மூலம்

i. α - கதிர் வீச்சு: α - துகள் என்பது 2 புரோட்டான்களையும் 2 நியூட்ரான்களையும் கொண்ட ஓரளவு பெரிய உருவளவு கொண்ட துகளாகும். அத்தகைய துகளை வெளியேற்ற வல்ல அணுக்கருவும் பெரிதாய் இருக்க வேண்டும். எனவே அணு எண் 83க்கு மேற்பட்ட தனிமங்களே α - கதிர் வீசுகின்றன.

$$Rn_{86}^{222} \rightarrow Po_{84}^{218} + He_{2}^{4}$$

ii. β - கதிர் வீச்சு: இது மூவகைப்படும்.

(அ) நெகட்ரான் அல்லது எலெக்ட்ரான் வீச்சு: n/p விகிதம் மிக அதிகமாயிருந்தால் இது நிகழும்.

$$P_{15}^{32} \rightarrow S_{16}^{32} + e_{-1}^{0}$$

எலெக்ட்ரான் உமிழ்தலால், தனிமத்தின் நிறை மாறுவதில்லை; ஆனால் அணு எண் ஓரலகு அதிகரிக்கும்.

(ஆ) பாஸிட்ரான் வீச்சு: (β^+) கதிரியக்க உட்கரு பாஸிட்ரான் துகளை இழப்பதன் மூலம் நிறையில் மாற்றமின்றி அணு எண் ஓரலகு குறைவான தனிமமாகிறது.

$$Zn^{65}_{30} \rightarrow Cu^{65}_{29} + \beta^{+}$$

(இ) எலெக்ட்ரான் அகப்படுத்தல்: (electron capture) கதிரியக்க அணுவின் கருவினுள் ஓர் எலெக்ட்ரான் ஈர்க்கப்பட்டு அகப்படுத்தப்பட்டால் சேய்த் தனிமத்தின் அணு எண் தாய்த் தனிமத்தின் அணு எண்ணை விட ஒரலகு குறைவாய் இருக்கும்.

$$Zn^{65}_{30} + e^{0}_{-1} \rightarrow Cu^{65}_{29}$$

iii. γ - கதிர் வீச்சு: γ - கதிர் வீச்சினால் அணு எண்ணிலோ, நிறை எண்ணிலோ மாற்றம் நிகழாது. Fe^{59} - ம், Co^{60} - ம் γ - கதிர்களை உமிழும்.

செயற்கைக் கதிரியக்கம் அல்லது தூண்டப்பட்ட கதிரியக்கம்

உறுதியான அணுக்களை ஆற்றல் மிக்க அணுத் துகள்களால் தாக்கி, அவற்றில் கதிரியக்கத்தைச் செயற்கையாகத் தூண்டிவிடும் இயற்பாட்டைத் தூண்டப்பட்ட கதிரியக்கம் அல்லது செயற்கைக் கதிரியக்கம் என்பர்.

இவ்வித செயற்கைக் கதிரியக்கத்தை 1934-ல் முதன் முதலாக க்யூரி அம்மையாரின் மகளான ஐரீன் க்யூரியும், மருமகனான ஜோலியோவும் கண்டறிந்தனர். அலுமினியத்தை α - துகள்களால் தாக்கி, அதனைக் கதிரியக்க பாஸ்பரசாக மாற்றினார்கள். விளைபொருளாகக் கிடைத்த கதிரியக்க பாஸ்பரஸ் நேர் மின்னேற்றம் கொண்ட எலெக்ட்ரான்களை வீசி, சிலிக்கானாக மாறுகிறது.

$$Al^{27}_{13} + He^{4}_{2} \rightarrow P^{30}_{15} + n^{1}_{0}$$

$$P^{30}_{15} \downarrow$$

$$Si^{30}_{14} + e^{0}_{+1}$$

P^{30}_{15} - ன் அரை ஆயுட்காலம் 3 . 25 நிமிடங்களாகும்.

பிற எடுத்துக்காட்டுகள்

1. Mg அணுவை α - துகள்கள் தாக்கும் போது, கதிரியக்கம் கொண்ட சிலிக்கான் கிடைக்கும். சிலிக்கான் ஒரு பாஸிட்ரான் உமிழியாகும்.

$$Mg^{24}_{12} + He^{4}_{2} \rightarrow Si^{27}_{14} + n^{1}_{0}$$

$$Si^{27}_{14} \downarrow$$

$$Al^{27}_{13} + e^{0}_{1}$$

2. போரான் அணுவை α - துகள்கள் தாக்கும் போது, கதிரியக்க நைட்ரஜன் கிடைக்கிறது.

$$B^{10}_{5} + He^{4}_{2} \rightarrow N^{13}_{7} + n^{1}_{0}$$

$$N^{13}_{7} \downarrow$$

$$C^{13}_{6} + e^{0}_{+1}$$

3. குறை வேக நியூட்ரான்கள் சிலிக்கானைத் தாக்கும் போது, கதிரியக்கமுள்ள பாஸ்பரஸ் கிடைக்கும்.

$$Si^{32}_{16} + n^{1}_{0} \rightarrow P^{32}_{15} + H^{1}_{1}$$

4. குறைவேக நியூட்ரான்கள் கோபால்ட் அணுவைத் தாக்கும்போது, கதிரியக்கமுடைய கோபால்ட் ஐசோடோப் கிடைக்கும்.

$$Co^{59}_{27} + n^{1}_{0} \rightarrow Co^{60}_{27}$$

5. போரான் அணுவை டியூட்ரான்கள் தாக்கும்போது கதிரியக்க கார்பன் கிடைக்கும்.

$$B^{10}_{5} + H^{2}_{1} \rightarrow C^{11}_{6} + n^{1}_{0}$$

6. புரோட்டான்களால் பெரிலியம் அணுவைத் தாக்கும்போது, கதிரியக்கமுள்ள பெரிலியம் ஐசோடோப் கிடைக்கும்.

$$Be^{9}_{5} + H^{1}_{1} \rightarrow Be^{8}_{5} + H^{2}_{1}$$

செயற்கை முறையில் தனிம மாற்றம்(Artificial Transmutation)

1919ல் ருத்தர்ஃபோர்டு செயற்கை முறையில் ஒரு தனிமத்தை மற்றொரு தனிமமாக மாற்றும் முயற்சியில் வெற்றி பெற்றார். அவர் ரேடியத்திலிருந்து வீசப்படும் α - துகள்களை நைட்ரஜன் அணுவின் உட்கருவைத் தாக்குமாறு செய்தார். α - துகள்கள் நைட்ரஜனைத் தாக்கும்போது, நைட்ரஜன் ஆக்ஸிஜனாக மாற்றமடைகிறது என்றும், மாற்றத்தின் போது அதிவேக புரோட்டான்கள் வெளிவிடப்படுகின்றன என்றும் கண்டறிந்தார்.

$$N^{14}_{7} + He^{4}_{2} \rightarrow O^{17}_{8} + H^{1}_{1}$$

1932-ல், காக்ராஃப்ட், வால்ட்டன் ஆகியோர் லித்தியம் அணுவை செயற்கை முறையில் அதிவேகத்திற்கு முடுக்கி விடப்பட்ட புரோட்டான்களால் தாக்கி, ஹீலியம் அணுவைத் தயாரித்தார்கள்.

$$Li^{7}_{3} + H^{1}_{1} \rightarrow He^{4}_{2} + He^{4}_{2}$$

இம்மாற்றத்தில்தான் செயற்கை முறையில் தயாரிக்கப்பட்ட எறிபொருட்கள் (projectiles) முதன் முதலாகப் பயன்படுத்தப்பட்டன.

1933-ல் Be^{9}_{4} அணுக்கரு C^{12}_{6} ஆக மாற்றப்படுவதற்கு α - துகள் பயன்படுத்தப்பட்டது.

$$Be^{9}_{4} + He^{4}_{2} \rightarrow C^{12}_{6} + n^{1}_{0}$$

அணுக்கருவைத் தாக்குவதற்கு α - துகள்கள், புரோட்டான்கள், டியூட்ரான்கள், நியூட்ரான்கள் ஆகியவற்றைப் பயன்படுத்தலாம். இவற்றுள் மிகவும் பயன்தரத்தக்க விதத்தில் செயல்படக்கூடியவை நியூட்ரான்கள். நியூட்ரான்கள் மின்னேற்றம் அற்றவை; எனவே நேர் மின்னேற்றமுடைய அணுக்கருக்கள் அவற்றை வெறுத்து விலக்குவதில்லை. குறைவேக நியூட்ரான்கள் கூட அணுக்கருவினுள் பாயக் கூடியவை.

α - துகள்கள், புரோட்டான்கள், டியூட்ரான்கள் ஆகியவை நேர் மின்னேற்றமுடையவையாதலால், அணுக்கருவினூடே செல்ல வேண்டுமாயின், அவை அணுக்கருவின் நேர்மின்னேற்றம் ஏற்படுத்தும் எதிர்ப்பை வென்று, அதன் பின்னரே செயல்பட வேண்டியுள்ளது. எனவே இவற்றை எறிதுகள்களாகப் பயன்படுத்தும் முன்பு, இவற்றை வேக முடுக்கம் செய்ய வேண்டும்.

வரைவிலக்கணம்

கதிரியக்கமற்ற, நிலையான தனிமங்களின் அணுக்கருக்களை, வேகமாகப் பாயும் எறிதுகள்கள் கொண்டு தாக்கிச் சிதைத்து, அதன் விளைவாய் புதிய தனிமங்களைத் தோற்றுவித்தல் செயற்கைத் தனிம மாற்றம் எனப்படும்.

1. α - துகளால் செய்யப்படும் தனிம மாற்றம்

$$N_{7}^{14} + He_{2}^{4} \rightarrow O_{8}^{17} + H_{1}^{1} \qquad (\alpha, p)$$

$$Be_{9}^{4} + He_{2}^{4} \rightarrow C_{6}^{12} + n_{0}^{1} \qquad (\alpha, n)$$

2. நியூட்ரானால் செய்யப்படும் தனிம மாற்றம்

$$Al_{13}^{27} + n_{0}^{1} \rightarrow Mg_{12}^{27} + H_{1}^{1} \qquad (n, p)$$

$$Cu_{29}^{63} + n_{0}^{1} \rightarrow Cu_{29}^{64} + \gamma \qquad (n, \gamma)$$

$$N_{7}^{14} + n_{0}^{1} \rightarrow B_{5}^{11} + He_{2}^{4} \qquad (n, \alpha)$$

3. புரோட்டானால் செய்யப்படும் தனிம மாற்றம்

$$Al^{27}_{13} + H^{1}_{1} \rightarrow Si^{28}_{14} + \gamma \quad (p, \gamma)$$

$$Na^{23}_{11} + H^{1}_{1} \rightarrow Mg^{23}_{12} + n^{1}_{0} \quad (p, n)$$

4. டியூட்ரானால் செய்யப்படும் தனிம மாற்றம்

$$Cd^{114}_{48} + D^{2}_{1} \rightarrow Cd^{115}_{48} + H^{1}_{1} \quad (d, p)$$

$$Bi^{209}_{83} + D^{2}_{1} \rightarrow Bi^{210}_{83} + H^{1}_{1} \quad (d, p)$$

$$H^{2}_{1} + D^{2}_{1} \rightarrow H^{3}_{1} + H^{1}_{1} \quad (d, p)$$

5. γ - கதிரால் செய்யப்படும் தனிம மாற்றம்

$$Be^{4}_{9} + \gamma \rightarrow Be^{8}_{4} + n^{1}_{0} \quad (\gamma, n)$$

அணுக்கரு வினை வகைகள்

***1. எறிதுகள் அகப்படுத்தல் வினை* (Projectile capture reactions)**

குறைவேக நியூட்ரான்களையும் புரோட்டான்களையும் அணுக்கரு கைப்பற்றித் தன்னகப்படுத்திக் கொள்ளும். அதன் விளைவாக γ- கதிர் வீச்சு நிகழலாம்.

$$Rb^{85}_{37} + n^{1}_{0} \rightarrow Rb^{86}_{37} + \gamma$$

$$C^{12}_{6} + H^{1} \rightarrow N^{13}_{7} + \gamma$$

2. எறிதுகள் அகப்படுத்தி - துகள் உமிழ்தல் வினைகள் (Projectile capture - particle emission reactions)

எறிதுகள் அணுக்கருவில் நுழைந்ததும் அதன் ஆற்றல் அணுக்கரு முழுவதும் பரவும். அணுக்கரு, கிளர்வுற்ற நிலையில், மிகக் குறைந்த நிலைப்புத் தன்மையுடன் கூட்டுக் கருவாக மாறும். தன்னை நிலைப்படுத்திக் கொள்ளும் பொருட்டு, தப்பிச் செல்லப் போதுமான ஆற்றலைப் பெற்றுள்ள துகள்களை வெளியே உமிழும். வெளியேற்றப்பட்ட துகளின் தன்மை, எறிதுகளின் ஆற்றலைச் சார்ந்திருக்கும்.

$$N_{7}^{14} + n_{0}^{1} \rightarrow C_{6}^{12} + H_{1}^{1} \quad (n, p)$$

$$F_{9}^{19} + n_{0}^{1} \rightarrow N_{7}^{16} + He_{2}^{4} \quad (n, \alpha)$$

$$B_{5}^{11} + H_{1}^{1} \rightarrow C_{6}^{11} + n_{0}^{1} \quad (p, n)$$

$$Al_{13}^{27} + H_{1}^{1} \rightarrow Mg_{12}^{24} + He_{2}^{4} \quad (p, \alpha)$$

$$B_{5}^{10} + He_{2}^{4} \rightarrow N_{7}^{13} + n_{0}^{1} \quad (\alpha, n)$$

$$Al_{13}^{27} + He_{2}^{4} \rightarrow Si_{14}^{30} + H_{1}^{1} \quad (\alpha, p)$$

$$P_{15}^{31} + H_{1}^{2} \rightarrow P_{15}^{32} + H_{1}^{1} \quad (d, p)$$

$$O_{8}^{16} + H_{1}^{2} \rightarrow N_{7}^{14} + He_{2}^{4} \quad (d, \alpha)$$

3. கருப்பிளவு வினைகள் (Fission reactions)

அதிக நிறையுடைய அணுக்கரு ஒன்று, பிளவினால் இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட எண்ணிக்கையில் நடுத்தரமான நிறையுடைய அணுக்கருக்களை ஏற்படுத்துதல் என்பது கருப்பிளவு வினை எனப்படும். கருப்பிளவின்போது

பெரும்பாலும் நியூட்ரான்கள் உமிழப்படும். நியூட்ரான்கள் அல்லது போதுமான ஆற்றலுடைய வேறு எறிதுகள்கள் உட்கருவைத் தாக்கும்போது கருப்பிளவு வினைகள் நடைபெறும்.

$$U^{235}_{92} + n^{1}_{0} \rightarrow Ba^{141}_{56} + Kr^{92}_{36} + 2\text{-}3\ n^{1}_{0} + 200MeV.$$

4. கருஇணைப்பு வினைகள் (Fusion reactions)

மிக லேசான தனிமங்களின் ஐசோடோப்புகள் இணைந்து அதிக நிறையும் அதிக நிலைப்புத் தன்மையுமுடைய தனிமங்களைத் தருவது கரு இணைப்பு வினைகளாகும். இவ்வினைகள் நடைபெற ஆற்றல் தடை மிக அதிகமானதால், விண்மீன்களில் உள்ளது போன்ற பல மில்லியன் டிகிரி வெப்ப நிலையில்தான் இவ்வினைகள் நிகழ முடியும். இவ்வினையின் மூலம் மாபெரும் ஆற்றலை வெளியிட முடியும் என்ற அடிப்படையில் ஹைட்ரஜன் குண்டு தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$H^{2}_{1} + H^{3}_{1} \rightarrow He^{4}_{2} + n^{1}_{0} + 17.6\ MeV.$$

5. துண்டாக்கல் வினைகள் (Spallation)

400 MeV அளவு ஆற்றல் கொண்ட துரித எறிதுகள்களைப் பயன்படுத்தினால் அதிக நிறையுடைய அணுக்கருவிலிருந்து அடையாளம் காணக்கூடிய சிறிய அளவு அணுக்கருத்துகள்கள் நிறைய எண்ணிக்கையில் கிடைக்கும். ஆரம்ப அணுக்கருவை விட 10 - 20 அலகு அணு எண் குறைவாயுள்ள அணுக்கருத்துண்டுகள் கிடைக்கும். பிற அணுக்கருவினைகளில் ஆரம்ப அணுக்கருவின் நிறை எண்ணில் ஓரிரண்டு அலகுகள் மட்டுமே குறையும்.

$$Cu^{63}_{29} + He^{4}_{2}\ (400\ MeV) \rightarrow Cl^{37}_{17} + 14H^{1}_{1} + 16\ n^{1}_{0}$$

$$As^{75}_{33} + He^{4}_{2} \rightarrow Cl^{38}_{17} + \text{சிறு துகள்கள்}.$$

துகள்களால் தூண்டப்படும் செயற்கைக் கதிரியக்கம்

1. புரோட்டானால் தூண்டப்பட்ட வினைகள்

புரோட்டானால் தாக்கப்பட்டு, நியூட்ரான்களை உமிழும் (p, n) வினைகளே பெரும்பாலானவை. உட்கருவில் ஒரு நியூட்ரானின் இடத்தைப் புரோட்டான் பிடிக்கும் போது நிறை குறைபாடு ஏற்படுகிறது. எனவே, புரோட்டான்கள் உட்புகும் பொருட்டு ஆற்றல் தடுப்பை மீறுவதற்கும், நிறை இழப்பை ஈடு செய்வதற்கும் தேவையான அளவு ஆற்றலைப் பெற வேண்டும். எனவே இவ்வினைகள் ஆற்றல் உறிஞ்சும் வினைகளாகும். (endoergic reaction)

$$Na^{23}_{11} + H^{1}_{1} \rightarrow Mg^{23}_{12} + n^{1}_{0} \qquad (p, n)$$

குறைந்த நிறையுடைய தனிமங்களில் (p, γ) வினைகள் நிகழ்கின்றன.

$$Al^{27}_{13} + H^{1}_{1} \rightarrow Si^{28}_{14} + \gamma \qquad (p, \gamma)$$

(p, α) வினைகளும் குறைந்த நிறையுடைய தனிமங்களில் நிகழ்கின்றன.

$$N^{14}_{7} + H^{1}_{1} \rightarrow C^{11}_{6} + He^{4}_{2} \qquad (p, \alpha)$$

2. டியூட்ரான் தூண்டல் வினைகள்: டியூட்ரான் H^{2}_{1}

அணுக்கருவை நெருங்கும் டியூட்ரான் முனைவடைகிறது. நேர்மின் தன்மையுடைய அணுக்கரு, முனைவடைந்து நெருங்கும் துகளைத் தடுத்து விலக்கும். விலக்கு விசையால் டியூட்ரான் சிதைந்து, அதிலிருந்து வெளிப்படும் நியூட்ரானை அணுக்கரு

அகப்படுத்திக் கொண்டு, புரோட்டானை உமிழ்ந்து விடும். இவை (d, p) வினைகள்.

$$Co^{59}_{27} + H^{2}_{1} \rightarrow Co^{60}_{27} + H^{1}_{1}$$

$$Cd^{114}_{48} + H^{2}_{1} \rightarrow Cd^{115}_{48} + H^{1}_{1}$$

(d, n) வினைகளும் நிகழ்கின்றன.

$$Cl^{37}_{17} + H^{2}_{1} \rightarrow Ar^{38}_{18} + n^{1}_{0}$$

$$Bi^{209}_{83} + H^{2}_{1} \rightarrow Po^{210}_{84} + n^{1}_{0}$$

α- துகள் உமிழப்பட ஆற்றல் தடை உள்ளதால், முடுக்கப்பட்ட அதிவேகடியூட்ரான்களால்தான் துகள் உமிழ் வினைகள் நடைபெறும். (d, α)

$$C^{12}_{6} + H^{2}_{1} \rightarrow B^{10}_{5} + He^{4}_{2}$$

3. α - துகளால் தூண்டப்பட்ட வினைகள் (α- துகள் - He^{4}_{2})

(α, p) வினைகள்

$$F^{19}_{9} + He^{4}_{2} \rightarrow Ne^{22}_{10} + H^{1}_{1}$$

(α, n) வினைகள்

$$C^{12}_{6} + He^{4}_{2} \rightarrow O^{15}_{8} + n^{1}_{0}$$

4. நியூட்ரான் தூண்டல் வினைகள்

மின்னேற்றமற்ற நியூட்ரான்கள் சிறந்த எறிதுகள்களாகும். இவை அணுக்கருவினால் விலக்கப்படுவதில்லை. அணுக்கரு வினைகளின் வாயிலாக நியூட்ரான்கள் உருவாக்கப்படும். உருவாக்கப்பட்ட பின் இவற்றை முடுக்க முடியாது. சாட்விக் (Chadwick) என்பவர் நியூட்ரானைக் கண்டுபிடிக்கப் பயன்படுத்திய வினை.

$$Be^{9}_{4} + He^{4}_{2} \rightarrow C^{12}_{6} + n^{1}_{0}$$ ஆகும்.

அதிவேக நியூட்ரான்களும், குறைவேக நியூட்ரான்களும் எளிதாக அணுக்கருவினுள் ஊடுருவ முடியும். அதிவேக நியூட்ரான்கள் உட்கருவினில் மாற்றங்களை ஏற்படுத்தாமலே அதைக் கடந்து சென்று விடலாம்; அல்லது மோதல்களின் விளைவாகச் சில துகள்களை வெளிப்படுத்தலாம்.

$$U^{238}_{92} + n^{1}_{0} \rightarrow U^{237}_{92} + 2\,n^{1}_{0}$$

குறைவேக நியூட்ரான்களை அணுக்கரு பிடித்துத் தன்னகப்படுத்திக் கொள்கிறது.

$$U^{238}_{92} + n^{1}_{0} \rightarrow U^{239}_{92}$$

குறைவேக நியூட்ரான்களே சிறந்த எறிதுகள்கள். எனவே நியூட்ரான்களின் வேகத்தைக் குறைக்க, மட்டாக்கிகள் (moderators) பயன்படுத்தப்படுகின்றன. நீர், பாரஃபீன், மெழுகு, கனநீர், கிராஃபைட் முதலியன மட்டாக்கிகளாகச் செயல்படும்.

நியூட்ரான் தூண்டல் வினைகள் மூவகைப்படும்

அ) நியூட்ரான் அகப்படுத்துதல்

$$Al^{40}_{18} + n^{1}_{0} \rightarrow Al^{41}_{18} + \gamma$$

$$\hookrightarrow K^{41}_{19} + e^{o}_{-1}$$

$$Ag^{107}_{47} + n^{1}_{0} \rightarrow Ag^{108}_{47} + \gamma$$

$$\hookrightarrow Cd^{108}_{48} + e^{o}_{-1}$$

$$U^{238}_{92} + n^{1}_{0} \rightarrow U^{239}_{92} + \gamma$$

$$\hookrightarrow Np^{239}_{93} + e^{o}_{-1}$$

$$\hookrightarrow Pu^{239}_{94} + e^{o}_{-1}$$

ஆ) துகள் உமிழ்தல்

$$Cl^{35}_{17} + n^{1}_{0} \rightarrow S^{35}_{16} + H^{1}_{1}$$

$$\hookrightarrow Cl^{35}_{17} + e^{o}_{-1}$$

$$Al^{27}_{13} + n^{1}_{0} \rightarrow Na^{24}_{11} + He^{4}_{2}$$

$$\hookrightarrow Mg^{24}_{12} + e^{o}_{-1}$$

இ) நியூட்ரான் உமிழ்தல்

$$Rb^{85}_{37} + n^{1}_{0} \rightarrow Rb^{84}_{37} + 2\,n^{1}_{0}$$

$$\hookrightarrow Sr^{84}_{38} + e^{o}_{-1}$$

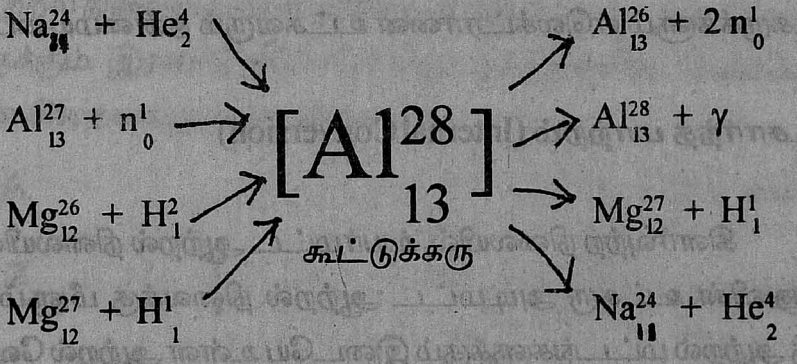
$$K^{39}_{19} + n^{1}_{0} \rightarrow K^{38}_{19} + 2\,n^{1}_{0}$$

$$\hookrightarrow Al^{38}_{18} + e^{o}_{-1}$$

வேகமுடுக்கத் துகள்கள் செயற்கைத் தனிம மாற்றம் ஏற்படுத்தும் முறை

கூட்டுக்கரு (Compound nucleus)

He^4_2, H^1_1, D^2_1 ஆகிய துகள்களால் உட்கரு தாக்கப்படும் போது, விலக்கு விசை ஏற்பட்டு, நிலையாற்றல் உயரும். கருவிலிருந்து ஒரு குறிப்பிட்ட தொலைவில், விலக்கு விசையும் ஈர்ப்பு விசையும் சமமாகும். ஈர்ப்பு விசை அதிகரிக்கும் போது, துகள் கருவினுட்புகுந்து கூட்டுக்கரு என்னும் கிளர்வுற்ற இடைநிலை ஏற்படும். இதன் ஆற்றல் மிக அதிகம். அரை ஆயுட்காலம் மிகக் குறைவு. கூட்டுக்கருவில் உள்ள மிகையாற்றல் கருவிலுள்ள எல்லாத் துகள்களுக்கும் சமமாகப் பரவும். தேவையான அதிக ஆற்றலைப் பெறும் துகள்கள் வெளியேற்றப்படும். அத்தகைய துகள் ஏற்படாவிட்டால், வெறும் கதிர் வெளிவிடப்படும். ஒரு கூட்டுக்கரு பல வழிகளால் உண்டாக்கப்படும்; பல விதங்களில் சிதைவடையும்.



K - எலெக்ட்ரான் உட்கவர்தல்

நிலையற்ற ஓர் அணுக்கருவில் அளவிற்கதிக புரோட்டான் இருந்தால் தனது நேர்மின் சுமையைக் குறைக்க உட்கரு முயலும்.

அதற்கு ஒரு பாஸிட்ரான் வெளியேற்றப்பட வேண்டும். அதற்குப் போதுமான ஆற்றல் இல்லாத நிலையில் அதற்குப் பதிலாக ஒரு எலெக்ட்ரானை உட்கவர்ந்து கொள்ளும். இதன்மூலம் நேர்மின் சுமை குறைக்கப்படும். இதற்கு உட்கருவிற்கு அண்மையில் உள்ள K-எலெக்ட்ரான் கூட்டிலிருந்து எலெக்ட்ரான் உட்கவரப்படும். உட்புகுந்த எலெக்ட்ரான் புரோட்டானுடன் இணைந்து அதை நியூட்ரானாக மாற்றும். இதனால் விளையும் சேய்த்தனிமத்தின் நிறை எண் தாய்த்தனிமத்தின் நிறை எண்ணேயாகும்; அணு எண் ஓரலகு குறைவானதாகும். அதாவது, தாய்த்தனிமமும் சேய்த்தனிமமும் ஒத்த நிறைத் தனிமங்களாகும் (ஐசோபார்கள்). எலெக்ட்ரான் உட்கவரப்படுவதால் எலெக்ட்ரான் கூட்டில் ஏற்படும் வெற்றிடத்தை நிரப்பும் பொருட்டு, உயர் ஆற்றல் மட்டத்திலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் இடம் பெயரும். இதையொட்டி, சேய்த்தனிமம் X-கதிர்களை உமிழும்.

$$Mn^{54}_{25} + e^{0}_{-1}(K) \rightarrow Cr^{54}_{24} + \gamma\text{-கதிர்.}$$

Be^{7}, Al^{24}, Al^{26}, Ar^{7}, K^{40}, Ca^{41}, V^{48} முதலிய பிற உட்கருக்களும் எலெக்ட்ரானை உட்கவரும் தன்மையுடையன.

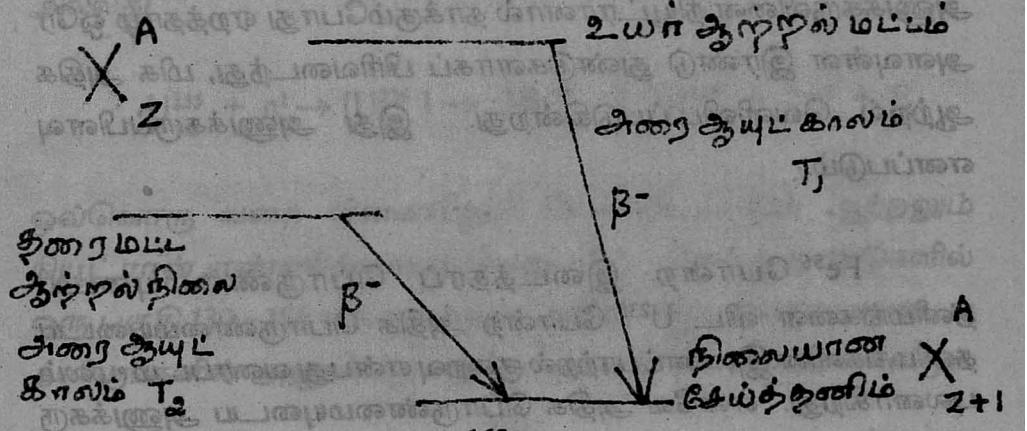
உட்சார்ந்த மாற்றம் (Internal Conversion)

கிளர்வுற்ற நிலையில், உயர்மட்ட ஆற்றல் நிலையிலிருந்து அணுவின் உட்கரு அடிமட்ட ஆற்றல் நிலைக்கு மீளும்போது, இரு ஆற்றல் மட்டங்களுக்கும் இடையே உள்ள ஆற்றல் வேறுபாடு γ-கதிராக வெளியிடப்படும். சில அணுக்களினின்றும் வெளிவரும் γ-கதிரின் ஆற்றலின் ஒரு பகுதி, கருவின் புறத்திருக்கும் கூட்டிலிருந்து எலெக்ட்ரான்களுள் ஒன்றை உந்தி வெளியேற்றும். இச்செய்ல் உட்சார்ந்த மாற்றம் எனப்படும். கருவிலிருந்து ஆற்றல்

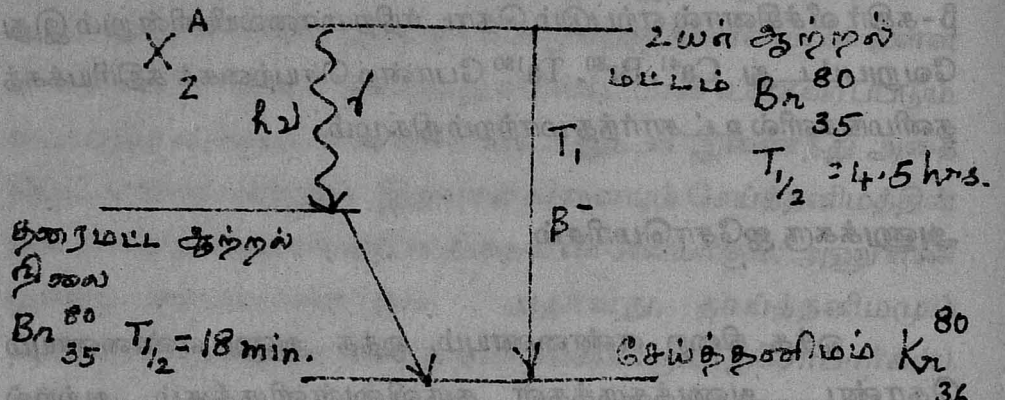
எலெக்ட்ரானுக்கு மாற்றப்படுவது ஒரே கட்டத்தில் நிகழும் செயலாகும். வெளியேற்றப்படும் எலெக்ட்ரானின் ஆற்றல் தனித்த மதிப்புடையது. அதற்குரிய வரிநிற மாலையைத் தோற்றுவிக்கும். β - கதிர் வீச்சினால் ஏற்படும் தொடர்நிற மாலையினின்றும் இது வேறுபட்டது. Ca^{41}, Br^{80}, Ta^{180} போன்ற செயற்கைக் கதிரியக்கத் தனிமங்களில் உட்சார்ந்த மாற்றம் நிகழும்.

அணுக்கரு ஐசோமெரிசம்

ஒத்த நிறை எண்ணையும், ஒத்த அணு எண்ணையும் கொண்ட அணுக்கருக்கள் கருவினுள்ளிருக்கும் ஆற்றல் மட்டங்களிடையே உள்ள வேறுபாட்டால், உள்ளமைப்பில் மாறுபட்டிருக்கும் இயற்பாடு அணுக்கரு ஐசோமெரிசம் எனப்படும். ஐசோமர்களின் அரை ஆயுட்காலம் வெவ்வேறாக இருக்கும். Br^{80}_{35} அணுக்கருவின் இரு வேறு ஐசோமர்கள் முறையே 18 நிமிடங்கள், 4.5 மணிநேரங்கள் ஆகிய அரை ஆயுட்கால மதிப்புகளைப் பெற்றுள்ளன. இரு அணுக்கருக்களும் வெவ்வேறு ஆற்றல் நிலைகளில் இருப்பதால் ஐசோமர்களாகத் திகழ்கின்றன. உயர் ஆற்றல் நிலையிலுள்ள ஐசோமர் அதிக அரை ஆயுட்காலம் பெற்றிருக்கும். இரண்டு ஐசோமர்களும் தனித்தனியே வெவ்வேறு விதமான சிதைவுகளுக்கு உள்ளாகும்.



உயர்மட்ட ஆற்றல் நிலையிலிருந்து γ - கதிர் வீச்சின் மூலம் அடிமட்ட ஆற்றல் நிலைக்கு அணுக்கரு இடம் பெயர்வது உண்டு. அதன்பின் சிதைவின் மூலம் சேய்த்தனிமமாக மாறும்.



γ - கதிர் வீச்சின் போது ஆர்பிட்டால் எலெக்ட்ரான் உந்தி வெளியேற்றப்படலாம். எனவே உட்சார்ந்த மாற்றத்தின் மூலம் X - கதிர் நிறமாலை தோன்றும். எலெக்ட்ரான் வெளியேற்றத்தால் அடிமட்ட ஆற்றல் நிலையில் அயனி ஏற்படும். இது வேதிவினைத் திறம் மிகுந்தது. இதனை அதன் ஐசோமரிடமிருந்து எளிதில் பிரிக்க முடியும்.

அணுக்கருப் பிளவு (Nuclear Fission)

யுரேனியம் போன்ற கனமான, நிலையற்ற தனிமங்களின் அணுக்கருவினை நியூட்ரானால் தாக்கும்போது ஏறத்தாழ ஒரே அளவுள்ள இரண்டு துண்டுகளாகப் பிரிவடைந்து, மிக அதிக ஆற்றல் வெளிவிடப்படுகின்றது. இது அணுக்கருப்பிளவு எனப்படும்.

Fe^{56} போன்ற இடைத்தரப் பொருண்மையுடைய தனிமங்களை விட U^{235} போன்ற அதிக பொருண்மையுடைய தனிமங்களின் இணைப்பாற்றல் குறைவு என்பது வரைபடம் மூலம் புலனாகிறது. எனவே அதிக பொருண்மையுடைய அணுக்கரு

பிளந்து இடைத்தரப் பொருண்மையுடைய தனிமங்களைத் தரும்போது மிக அதிக ஆற்றல் வெளியிடப்படும்.

1939-ல் ஆட்டோஹான், மீட்னர், ஸ்ட்ராஸ்மன் (Otto Hahn, Meitner, Strassman) ஆகியோர் U^{235}_{92} அணுக்கருவைக் குறைவேக நியூட்ரான்கள் கொண்டு தாக்கி ஆய்வு நிகழ்த்தினர். தாக்கிய நியூட்ரானைப் பிடித்துத் தன்னகப்படுத்திக் கொள்ளும் அணுக்கரு U^{236} என்னும் நிலையற்ற கூட்டுக் கருவாகும். இக்கூட்டுக்கரு சிதைவடைந்து Ba^{141}_{56}, Kr^{92}_{36} ஆகிய அணுக்கருக்களையும், மூன்று நியூட்ரான்களையும் வெளிப்படுத்தும். இதனுடன் ஆற்றலும் வெளிப்படும்.

$$U^{235}_{92} + n^{1}_{0} \rightarrow [U^{236}_{92}] \rightarrow Ba^{141}_{56} + Kr^{92}_{36} + 3\,n^{1}_{0} + E \text{ (ஆற்றல்)}$$

கூட்டுக்கரு

வெவ்வேறு வகையான கருப்பிளவுகள் மூலம் வெவ்வேறு விளைபொருட்கள் உண்டாக வாய்ப்புண்டு. மற்றொரு பிளவு வினை

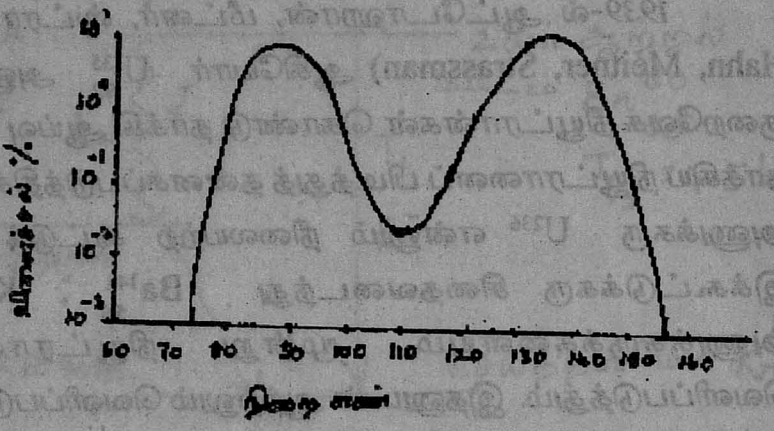
$$U^{235}_{92} + n^{1}_{0} \rightarrow [U^{236}_{92}] \rightarrow Xe^{140}_{54} + Sr^{94}_{38} + 2\,n^{1}_{0} + E$$

அல்லது

$$U^{235}_{92} + n^{1}_{0} \rightarrow [U^{236}_{92}] \rightarrow Mo^{98}_{42} + Xe^{136}_{54} + 2\,n^{1}_{0} + E$$

ஒவ்வொரு வகை வினையிலும் வெளியிடப்படும் ஆற்றலும் நியூட்ரான் எண்ணிக்கையும் வேறுபடும். பிளவுத் துண்டுகளில் ஒரு பகுதி 130 - 155 எல்லைக்குள், அதிகப் பொருண்மையுடைய தனிமங்களின் அணுக்கரு; மற்றொரு பகுதி 80 - 110 எல்லைக்குள்

குறைந்த பொருண்மையுடைய தனிமங்களின் அணுக்கரு. வெவ்வேறு நிறையுடைய விளை பொருட்களின் விளைச்சல் விழுக்காடு, வரைபடத்தில் தரப்பட்டுள்ளது.



அணுக்கருப்பிளவில் வெளிவிடப்படும் ஆற்றல்

பிளவு வினையின் விளை பொருட்களின் நிறை, எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட யுரேனிய அணுவின் நிறையை விடக் குறைவாக இருக்கிறது. இந்தக் குறைபாடு ஆற்றலாக மாற்றமடைகிறது. $E = mc^2$ எனும் ஐன்ஸ்டீனின் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி ஆற்றலைக் கணக்கிடலாம்.

பிளவு வினை

$$U_{92}^{235} + n_0^1 \rightarrow [U_{92}^{236}] \rightarrow Ba_{56}^{141} + Kr_{36}^{92} + 3\,n_0^1 + E$$

ஆரம்பப் பொருட்களின் நிறை

U_{92}^{235} அணுக்கருவின் நிறை = 235.045733 அ. நி. அ.

n_0^1 துகளின் நிறை = 1.008665 அ. நி. அ.

மொத்த ஆரம்ப நிறை = 236.054398 அ. நி. அ.

விளை பொருட்களின் நிறை

Ba^{141}_{56} அணுக்கருவின் நிறை = 140.9177 அ. நி. அ.

Kr^{92}_{36} அணுக்கருவின் நிறை = 91.8854 அ. நி. அ.

$3\,n^{1}_{0}$ துகள்களின் நிறை = 3.025995 அ. நி. அ.

மொத்தம் = 235.829095 அ. நி. அ.

நிறை இழப்பு = 236. 054398 - 235. 829095

= 0. 225303 அ. நி. அ.

ஆனால் 1 அ. நி. அ. = 931 MeV.

∴ 0. 225303 அ. நி. அ. = 0. 225303 × 931

~ 210 MeV.

ஒவ்வொரு யுரேனியம் அணுக்கரு பிளக்கும்போதும் 210 MeV ஆற்றல் வெளிவிடப்படுகிறது.

ஒரு மோல் U^{235} பிளவடையும் போது வெளியாகும் ஆற்றல்

$= 210 \times 6.023 \times 10^{23}$ MeV

$= 20.41 \times 10^{9}$ கிலோ ஜூல்

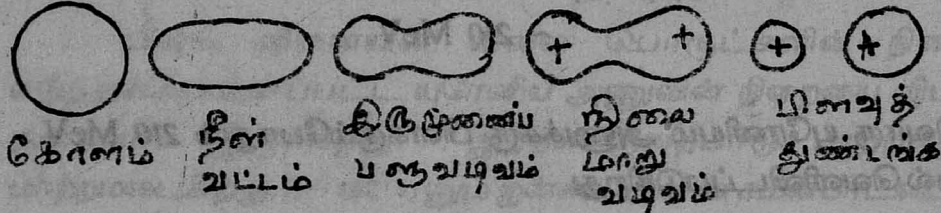
அதாவது 235 கி. யுரேனியம் பிளவு வினையின் மூலம் வெளிப்படுத்தும் ஆற்றல் 0.41×10^{9} கிலோ ஜூல். அல்லது,

1 கி. யுரேனியம் பிளவு வினையின் மூலம் வெளிப்படுத்தும் ஆற்றல் 8.68×10^{7} கிலோ ஜூல்.

1கி. கார்பன் எரியும் போது 32. 79 KJ ஆற்றல் வெளிவிடப்படுகிறது என்பதை ஒப்பிடும் போது, அணுக்கருப்பிளவு எவ்வளவு அதிகமான ஆற்றலை வெளிப்படுத்துகிறது என்பது புலப்படும்.

விளக்கம்: போர் – வீலர் கொள்கை : (Bohr - Wheeler)

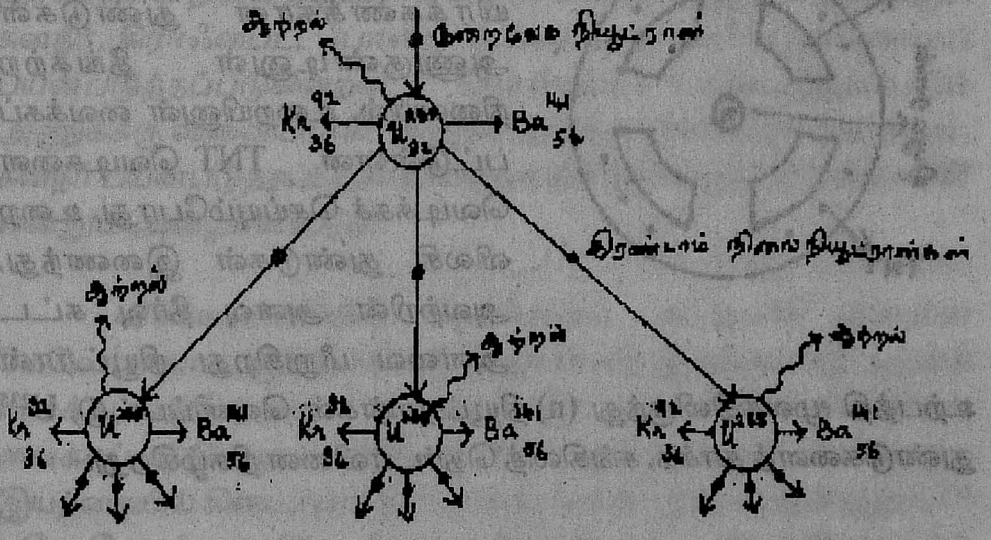
திரவத் துளி உருப்படிவத்தின் அடிப்படையில் அணுக்கருப்பிளவிற்கு விளக்கம் அளிக்கப்படுகிறது. ஒரு திரவத் துளி, அதன் புறப்பரப்பு இழுவிசை காரணமாகக் கோளவடிவம் பெற்றுள்ளது. புறப்பரப்பு இழுவிசையை மிஞ்சுமளவிற்கு அதன் மீது ஆற்றல் செலுத்தப்படுமானால், துளி, நீள் வட்ட வடிவம் பெற்று, தொடர்ந்து ஊட்டப்படும் ஆற்றலால் நீட்சியடைந்து, மேலும் நடுப்பகுதி மெலிந்து, இறுதியில் இருதுண்டுகளாகி விடும்.



அணுவின் உட்கருவும் திரவத்துளியும் பல காரணங்களால் ஒத்துள்ளன. நியூட்ரான் தாக்குதல் வாயிலாக அணுக்கருவினுள் ஆற்றல் புகுத்தப்படும் போது, கூட்டுக்கரு உண்டாகி, தன் நிலையற்ற தன்மையினால், கோள வடிவம் நீட்சியடைய, நீள்வட்ட வடிவம் கிடைக்கிறது. நேர் மின்னேற்றங்களிடையே உள்ள எதிர்ப்பு விசைகளாலும், நியூட்ரான் ஊட்டிய ஆற்றலாலும், நடுப்பகுதி மெலிந்த இரு முனைப்பளு (dumb - bell) அமைப்பை அணுக்கரு எய்துகிறது. இரு முனைகளிலும் நேர்மின்னேற்றம் ஒதுங்கிய நிலைமாறு நிலையை அடைகிறது. கோள வடிவிலிருந்த அணுக்கருவை மாறுநிலை அடையச் செய்யத் தேவையான ஆற்றல் முகப்பு ஆற்றல் (Threshold energy) எனப்படும். மாறுநிலையில், மிதமிஞ்சிய எதிர்ப்பு விசைகள் காரணமாக, அணுக்கரு இரு துண்டுகளாகப் பிளவுபடுகிறது.

சங்கிலித் தொடர் வினை

U^{235} அணுக்கருவை ஒரு நியூட்ரானால் தாக்கிப் பிளக்கும்போது, அதிலிருந்து மூன்று நியூட்ரான்கள் வெளிவருகின்றன. இவை ஒவ்வொன்றும் மேலும் ஒவ்வொரு U^{235} அணுக்கருவைத் தாக்கும். இதன் விளைவாய் ஒவ்வொரு U^{235} அணுக்கருவிலிருந்தும் மூன்று நியூட்ரான்களாக, மொத்தம் ஒன்பது நியூட்ரான்கள் வெளியிடப்படும். இவை மேலும் U^{235} அணுக்கருக்களைத் தாக்கி, அதனால் பல்கித் தொடரும் வினை சங்கிலித் தொடர் வினை எனப்படும். இந்தச் சங்கிலித் தொடர் வினையினால், ஒரு விநாடியின் ஒரு சிறு பகுதி நேரத்திற்குள் பேரளவில் ஆற்றல் வெளிவிடப்படுகிறது. ஹிரோஷிமாவில் வெடித்த அணுகுண்டு இந்த அடிப்படையில் தயாரிக்கப்பட்டது தான். U^{238} அணுக்கருவிலிருந்து கிடைக்கும் U^{235} ஐசோடோப்பை விட அதிக அளவிற்கு Pu^{239} நியூட்ரானின் தாக்குதலுக்கு உட்பட்டுப் பிளவு அடைவதால், அதிக ஆற்றலுடைய அணுகுண்டு தயாரிக்க Pu^{239} பயன்படுகிறது.

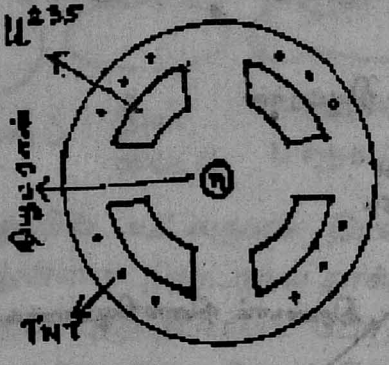


அணுக்கருப்பிளவின் பயன்கள்

1. அணு குண்டு (Atom Bomb)

அணுக்கருப்பிளவின்போது சங்கிலித்தொடர் வினை நிகழ்ந்து, அளப்பரிய ஆற்றல் வெளியிடப்படுகிறது. குறைவேக

நியூட்ரானால் தாக்கப்பட்ட ஒவ்வொரு U^{235} அணுக்கருவும் மூன்று இரண்டாம் நிலை நியூட்ரான்களை உமிழ, இவை மூன்றும், தானே வலுவூட்டிக் கொள்வதும், தானே பரவுவதுமான ஒரு தொடர் இயக்கத்தை முடுக்குகின்றன. பிளவை உண்டாக்கும் அமைப்பிலிருந்து நியூட்ரான்கள் கசியுமேயானால், சங்கிலித் தொடர்வினை பாதிக்கப்படும். தீர்வுகட்ட அளவை விடக் குறைவான அளவில் (sub-critical size) பிளவுறும் பொருள் இருக்கும்பொழுது அது நிலையானதாகவும், தீங்கற்றதாகவும் உள்ளது. தேவையான விளைவைப் பெறுவதற்கு, பிளவுறும் பொருளின் அளவானது தீர்வு கட்ட அளவை விடப் போதுமான அளவு (super - critical size) பெரிதாயிருக்க வேண்டும். அப்போதுதான் நியூட்ரான் கசிவில்லாமல் அணுக்கரு அதனை வசப்படுத்த முடியும்.



தீர்வுகட்ட அளவை விடக் குறைவான அளவுடைய பல்லாயிரக்கணக்கான துண்டுகள் அணுகுண்டினுள் தீங்கற்ற நிலையில், உறையினுள் வைக்கப் பட்டுள்ளன. TNT வெடிகளை வெடிக்கச் செய்யும்போது, உறை விலகி துண்டுகள் இணைந்து, அவற்றின் அளவு தீர்வு கட்ட அளவை மீறுகிறது. நியூட்ரான் உற்பத்தி மூலத்திலிருந்து (n) நியூட்ரான்கள் வெளிப்பட்டு, U^{235} துண்டுகளைத் தாக்க, சங்கிலித் தொடர்வினை நிகழ்கிறது.

அணுகுண்டின் ஆற்றல், சுமார் 10,000 டன் TNTயின் ஆற்றலுக்குச் சமம். வெடிப்பு தூண்டப்பட்ட உடன், இரண்டு நுண் விநாடிக்குள் அணுகுண்டு வெடிக்கிறது. 10^{7}°cக்கு மேற்பட்ட அளவுக்கு வெப்பநிலை உயர்கின்றது. பல மில்லியன் கணக்கான வளிமண்டல அழுத்தங்களை உண்டாக்குகிறது. வெடிப்பைத்

தொடர்ந்து, கண்ணைக் குருடாக்கும் ஒளியும், புறஊதாக் கதிர், X -கதிர், γ - கதிர் ஆகியவை அடங்கியதும், கட்டு மீறியதும், செறிவு மிக்கதுமான கதிர்வீச்சு வெளிப்படுகிறது. பெருமளவு கதிரியக்கப் பொருட்கள் உண்டாகின்றன. உண்டாக்கப்பட்ட கதிரியக்கத் தூசுகள் காற்றோட்டத்தினால் கடத்தப்படுகின்றன; சுற்றிலும் உள்ள பொருட்களின் மீது படிந்து தீங்கு விளைவிக்கின்றன.

அணுக்கரு வினையாக்கி (Nuclear Reactor)

யுரேனியம் - 235 அணுக்கருப்பிளவு வினையைத் தன்னைத் தானே வலுப்படுத்திக்கொள்ளும் சங்கிலித்தொடராய், கட்டுப்பாடுடன் நிகழச் செய்யும் கருவி அணுக்கரு வினையாக்கி எனப்படும். அணுக்கருப் பிளவின் போது வெளிப்படும் எல்லையற்ற ஆற்றலைக் கட்டுப்பாட்டுடன் வெளியெடுத்து, பல ஆக்க வேலைகளுக்குப் பயன்படுத்தமுடிகிறது. அணுக்கருப்பிளவினால் ஏற்படக்கூடிய தீங்கான விளைவுகளை, மட்டாக்கிகள் அல்லது தணிப்பான்கள் (moderators) உதவியால் குறைக்க முடியும். அதிவேகத்துடன் வெளிப்படும் இரண்டாம் நிலை நியூட்ரான்களின் வேகத்தை இவை தணிக்கும். கனநீர், கிராஃபைட் போன்ற பொருட்கள் தணிப்பான்களாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. கிராஃபைட் பயன்படுத்தப்படும் அணுக்கரு வினையாக்கி "ஆற்றல் அடுக்கு" (atomic pile) என்றும், கனநீர் பயன்படுத்தப்படும் வினையாக்கி 'நீச்சல்குள வினையாக்கி' என்றும் அழைக்கப்படும்.

வினையாக்கியில் கிராஃபைட் கட்டிகள் ஒன்றின் மேலொன்றாக, ஆங்காங்கே சிறு துளைகள் இருக்கும்படி அடுக்கி வைக்கப்படுகின்றன. துளைகளில் யுரேனியத் தண்டுகள் வைக்கப்படுகின்றன. யுரேனியம் - 238 ஐசோடோப் கலந்த இயற்கையில் கிடைக்கும் யுரேனியம் பயன்படுத்தப்படுகிறது. U^{238} ஐசோடோப் குறைவேக நியூட்ரான்களை உட்கவர்ந்து, வெடிக்கும் விளைவுகளைக் குறைக்கும். யுரேனியத் தண்டுகளை நியூட்ரான்களால் தாக்குவதன் மூலம் வினை தொடங்கப்படுகிறது. இரண்டாம் நிலை நியூட்ரான்கள் வெளிவரும்போது, தணிப்பான்களான கிராஃபைட் கட்டிகள் அவற்றை ஈர்த்து

அவற்றின் வேகத்தைத் தணிக்கின்றன. கிராஃபைட்டிற்கு பதில், கனநீர் நிரம்பிய தொட்டிகளைப் பயன்படுத்தி, அதில் யுரேனியம் தண்டுகளைத் தொங்க விடலாம். குறைந்த வேகத்தை உடைய நியூட்ரான்கள் U^{238} அணுகருவைத் தாக்கி, புளூட்டோனியத்தை உண்டாக்குகின்றன. இவ்வாறு புளூட்டோனியம் தயாரிக்கப் பயன்படும் உலைகள், வளர்ப்பின உலைகள் (Breeder reactors) எனப்படும். அணு உலையில், காட்மியம் அல்லது போரானால் செய்யப்பட்ட தண்டுகளைச் செருகுவதன் மூலம் வினையின் வேகத்தைக் குறைக்கவோ, வினையை நிறுத்தவோ முடியும். இத்தண்டுகள் குறைவேக நியூட்ரான்களை உட்கவரும்.

உலையில் உண்டாகும் வெப்பத்தைத் தணிக்க, நீர் அல்லது மெர்க்குரி போன்ற திரவங்கள் உலையின் வழியே சுற்றி வரும்படி செய்யப்படுகின்றன. இந்த ஆற்றலை மின்சாரம் உண்டாக்கவும், இயந்திரங்களை ஓட்டவுமான ஆக்கப் பணிகளுக்குப் பயன்படுத்தலாம். இதில் நிகழும் வினைகள்:

$$n_0^1 + U_{92}^{235} \rightarrow \text{அணுக்கருப்பிளவுப் பகுதிகள்} + 2n_0^1$$

$$n_0^1 + U_{92}^{238} \rightarrow Pu_{94}^{239} + 2\beta_{-1}^0$$

$$n_0^1 + Pu_{94}^{239} \rightarrow \text{பிளவுப்பகுதிகள்} + 2n_0^1$$

அணுக்கரு இணைப்பு (Nuclear Fusion)

மிகலேசான அணுக்கருக்கள் மிகக்குறைந்த இணைப்பாற்றலைப் பெற்றிருக்கின்றன. எனவே, அவை நிலையற்றவை. எனவே இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட லேசான அணுக்கருக்கள் ஒருங்கிணைந்து, அதிக நிறையும், அதிக இணைப்பாற்றலும், அதிக நிலைப்புத் தன்மையுமுடைய ஓர் அணுக்கருவாக மாறும் நாட்டமுடையன.

மிக லேசான அணுக்கருக்கள் இணைந்து ஒரு கனமான, அதிக நிலைப்புத்தன்மையுடைய அணுக்கருவாக மாறுவது

அணுக்கரு இணைப்பு எனப்படும். இவ்வினை அணுக்கருப்பிளவிற்கு எதிரிடையான செயலாகும். விளைபொருளான அணுக்கருவின் நிறை, ஒருங்கிணையும் அணுக்கருக்களின் மொத்த நிறையை விடக் குறைவாக உள்ளதால் அதிக அளவில் ஆற்றல் வெளிவிடப்படுகிறது. அணுக்கரு இணைப்பு முடுக்கப்பட்டுவிட்டால், வெளியிடப்படும் ஆற்றலே வினை தொடர்ந்து நிகழத் தேவையான வெப்பநிலையை அளிக்கும். மிக அதிக வெப்பநிலையில் அணுக்கரு இணைப்பு போதுமான வேகத்தில் நடைபெறும். எனவே இது வெப்பநிலை சார்ந்த அணுக்கரு வினை என்று அழைக்கப்படும். எடுத்துக்காட்டு:

இரு டியூட்ரியம் அணுக்கருக்களின் இணைப்பால் ஒரு ஹீலியம் அணுக்கரு உண்டாகும்.

$$H_1^2 + H_1^2 \rightarrow H_2^4$$

ஒரு H_1^2 ஐசோடோப்பின் நிறை = 2 . 01478 அ.நி.அ.

வினைபடு பொருட்களான $2H_1^2$ ஐசோடோப்களின் நிறை = 2 × 2 . 01478

= 4 . 02956 அ.நி.அ.

ஹீலியம் அணுவின் நிறை = 4 . 00388 அ.நி.அ.

நிறை இழப்பு = 4 . 02956 - 4 . 00388 = 0 . 02568 அ.நி.அ.

ஆற்றல்வெளிப்பாடு = 0 . 02568 × 931

= 23 . 91 Mev.

அணுக்கரு இணைப்பின் பயன்கள்

விண்வெளி ஆற்றலின் தோற்றுவாயையும் ஹைட்ரஜன் குண்டின் அடிப்படைத் தத்துவத்தையும் அணுக்கரு இணைப்பு விளக்குகிறது.

விண்வெளி ஆற்றலின் தோற்றுவாய்

சூரியன் தொடர்ந்து ஆற்றலை வெளிவிட்ட போதிலும் அதன் மேற்பரப்பில் ஏறத்தாழ 6,000°cவெப்பநிலையும், மையத்தில் 20,000,000° c வெப்பநிலையும் மாறாமல் உள்ளது. சூரியனின் ஆற்றல் உற்பத்திக்கு ஒரு கார்பன் - நைட்ரஜன் சுற்று (carbon - nitrogen cycle) முக்கிய காரணம் என்று பெதே (Bethe) என்பவர் குறிப்பிட்டார். இச்சுற்று அணுக்கரு மாற்றங்களடங்கிய ஒரு தொடராகும். இதில் கார்பனும் நைட்ரஜனும் வினையூக்கிகளாகப் பயன்பட்டு, ஹைட்ரஜனை ஹீலியமாக மாற்றுகின்றன. பேராற்றல் வாய்ந்த வெப்பப் புரோட்டான்கள் (Thermal protons) அடுத்தடுத்த வினைகளில் எறிதுகள்களாக அமைகின்றன.

$$C_6^{12} + H_1^1 \rightarrow N_7^{13} + \gamma + \text{ஆற்றல்} \quad \ldots (i)$$

$$N_7^{13} \rightarrow C_6^{13} + e_1^0 \text{ (பாஸிட்ரான்)} + \text{ஆற்றல்} \quad \ldots (ii)$$

$$C_6^{13} + H_1^1 \rightarrow N_7^{14} + \gamma + \text{ஆற்றல்} \quad \ldots (iii)$$

$$N_7^{14} + H_1^1 \rightarrow O_8^{15} + \gamma + \text{ஆற்றல்} \quad \ldots (iv)$$

$$O_8^{15} \rightarrow N_7^{15} + e_1^0 + \text{ஆற்றல்} \quad \ldots (v)$$

$$N_7^{15} + H_1^1 \rightarrow C_6^{12} + He_2^4 + \text{ஆற்றல்} \quad \ldots (vi)$$

நிகர வினை

$$4H_1^1 \rightarrow He_2^4 + 2e_1^0 + \text{ஆற்றல்}$$

மேற்கூறிய வினைகள் ஒவ்வொரு ஆறு வினைகளுக்கும் பின்னர், தொடங்கிய இடத்திற்கே திரும்பி, வினை ஒரு முடிவற்ற தொடராக அமைகிறது. வினைச் சுற்று முடியாமல் தொடர்ந்து

செயல்பட உதவியாக கார்பனும் நைட்ரஜனும் பாதிக்கப்படாமல் இருக்கின்றன. நிகர வினையின்படி,

நான்கு புரோட்டான்களின் பொருண்மை = 4×1.00813
= 4.03252 அநி.அ.

ஒரு ஹீலியம் அணுவின் பொருண்மை = 4.00386 அநி.அ.

நிறை இழப்பு = 0.02866 அநி.அ.

ஆற்றல் = 0.02866×931
= 26.7 Mev.

இன்றைய நிலையில் சூரியனிலுள்ள ஹைட்ரஜன், ஹீலியம் அளவுகளைக் கருத்தில் கொண்டு பார்த்தால், சூரியனின் வயது 3 அல்லது 4 மில்லியன் ஆண்டுகளாக இருக்க வேண்டும். மேற்கூறிய வகையில் வெளியிடப்படும் ஆற்றல், சூரியனை அதன் உட்பகுதி வெப்பநிலையில் சுமார் 30 மில்லியன் ஆண்டுகளுக்கு வைத்திருக்கக் கூடிய அளவிற்குப் போதுமானதாக இருக்கிறது.

விண்மீன் உருவெடுக்கும் ஆரம்ப காலங்களில் புரோட்டான் - புரோட்டான் பின்னிய செயல் விளைவு நிகழ்ந்து ஹீலியம் உருவாகிறது. இதற்குக் காரணமான வினைகள்:

$$H_1^1 + H_1^1 \rightarrow He_1^2 + e^0_{+1} + \text{ஆற்றல்}$$

$$H_1^2 + H_1^1 \rightarrow He_2^3 + \gamma + \text{ஆற்றல்}$$

$$He_2^3 + H_1^1 \rightarrow He_2^4 + e^0_{+1} + \text{ஆற்றல்}$$

நிகர வினை

$$4H_1^1 \rightarrow He_2^4 + 2e^0_1 + \text{ஆற்றல்}$$

முடிவாய், சூரியனின் உட்பகுதி வெப்பநிலை, முதிர்ச்சி அடைந்த விண்மீன்களுக்குரியதாய் இருந்தாலும், அது ஆற்றல்

குன்றா விண்மீன்களின் வரிசையில் உள்ளதாகக் கருதப்படுகிறது. புரோட்டான்களுக்கு இடையே நிகழும் வினைகளின் மூலமும், கார்பன் - நைட்ரஜன் சுழல் வினையின் மூலமும் ஆற்றல் உற்பத்தி செய்யப்படுவது இதற்குக் காரணமாக இருக்கலாம்.

ஹைட்ரஜன் குண்டு

ஹைட்ரஜன் குண்டின் இயக்கத்திற்குத் தேவையான மிக உயர்ந்த அழுத்தமும் வெப்பநிலையும் அணுகுண்டிலிருந்து பெறப்படுகின்றன. அது முதலில் வெடித்து ஹைட்ரஜன் குண்டை இயக்கும் தீயிடும் அமைப்பாக உதவுகிறது. ஹைட்ரஜன் குண்டு தயாரிப்பில் ஹைட்ரஜனின் மூன்று ஐசோடோப்புகளும் (H^1_1, H^2_1, H^3_1) தக்க அளவில் அணுகுண்டுடன் சேர்க்கப்பட்டுள்ளன. ஹைட்ரஜன் குண்டில் நிகழும் வினைகள்:

$$H^1_1 + H^2_1 \rightarrow He^3_2 + 5Mev$$

$$H^2_1 + H^2_1 \rightarrow He^3_2 + n^1_0 + 3.2\ Mev$$

$$H^3_1 + H^2_1 \rightarrow He^4_2 + n^1_0 + 17.6\ Mev$$

ஒவ்வொரு கட்டத்திலும் ஆற்றல் வெளியிடப்படுகிறது. ஹைட்ரஜன் குண்டு அணுகுண்டை விட ஆயிரம் மடங்கு அதிக ஆற்றலுடையது; அணுகுண்டை விட இரு விதங்களில் மேம்பட்டது.

(i) ஹைட்ரஜன் குண்டிலிருந்து வெளிப்படும் ஆற்றலுக்கு உயர்மட்ட வரம்பு கிடையாது. வெடிக்கும் பொருளின் அளவிற்கேற்ப ஆற்றல் வெளியிடப்படும்.

(ii) ஹைட்ரஜன் குண்டுக்குத் தீர்வு கட்ட அளவு இல்லை. அதில் செயல்திறமுள்ள பொருளை எந்த அளவிற்கு

வேண்டுமானாலும் பயன்படுத்தலாம். அதன் ஒரு பகுதி அழல் மூட்டும் வெப்பநிலைக்குச் (ignition temperature) சூடாக்கப்படும் வரை வெடிக்காது.

அணுக்கருப்பிளவிற்கும் அணுக்கரு இணைப்பிற்கும் ஒப்புமை

அணுக்கருப்பிளவு	அணுக்கரு இணைப்பு
1. கனமான அணுக்கருக்களில் நிகழ்கிறது.	லேசான அணுக்கருக்களில் நிகழ்கிறது.
2. கனமான அணுக்கரு பிளந்து, லேசான அணுக்கருக்களைத் தரும்.	லேசான அணுக்கருக்கள் இணைந்து கனமான அணுக்கருக்களைத் தரும்.
3. சாதாரண வெப்ப நிலைகளிலும் நிகழும்.	$10^{8^{\circ}}$c அளவிற்கு மிக அதிக வெப்பநிலைகளில் மட்டுமே நிகழும்.
4. ஒவ்வொரு பிளவிற்கும் கிட்டத் தட்ட 200 Mev வீதம் பேரளவில் ஆற்றல் வெளிப்படுகிறது.	ஒவ்வொரு இணைப்பு வினையிலும் 3-24 Mev வீதம் ஓரளவு குறைந்த ஆற்றல் வெளிப்படுகிறது.
5. ஒவ்வொரு உட்கருவும் வெளிப்-படுத்தும் ஆற்றல் குறைவு.	ஒவ்வொரு உட்கருவும் வெளிப்படுத்தும் ஆற்றல் அதிகம்.
6. ஆக்கப் பயன்களுக்காக வினையைக் கட்டுப்பாட்டுடன் நிகழ்த்த முடியும்.	வினையைக் கட்டுப்படுத்த முடியாது.

அணுக்கரு எரிபொருட்கள் (Nuclear Fuels)

இவை இரு வகைப்படும்.

1. பிளக்கக் கூடிய பொருட்கள் (Fissile materials)

குறைவேக நியூட்ரான்களால் தாக்கப்பட்டு நேரடியாகப் பிளக்கும் தன்மையுடைய பொருட்கள். இவை அதிக ஆற்றலை வெளிப்படுத்தும். எடுத்துக்காட்டு, U - 235, Pu - 239, U - 233.

2. பிளவு வளப் பொருட்கள் (Fertile materials)

தன்னியல்பில் பிளக்கும் தன்மையற்ற பொருள், நியூட்ரானால் தாக்கப்படும்போது, பிளக்கும் தன்மையுடைய பொருளாக மாறினால், அது பிளவு வளப் பொருள் எனப்படும். U - 238 தானாகப் பிளக்கும் இயல்பற்ற பொருள்; இதை நியூட்ரானால் தாக்கும் போது, Pu - 239 என்ற ஐசோடோப்பாக மாறுகிறது. Pu - 239 ஒரு பிளக்கும் தன்மை உடைய பொருளாகும்.

$$U_{92}^{238} + n_0^1 \rightarrow Pu_{94}^{239} + 2\beta_{-1}^0$$

$$Pu_{94}^{239} + n_0^1 \rightarrow \text{பிளவுப்பகுதிகள்} + 2n_0^1$$

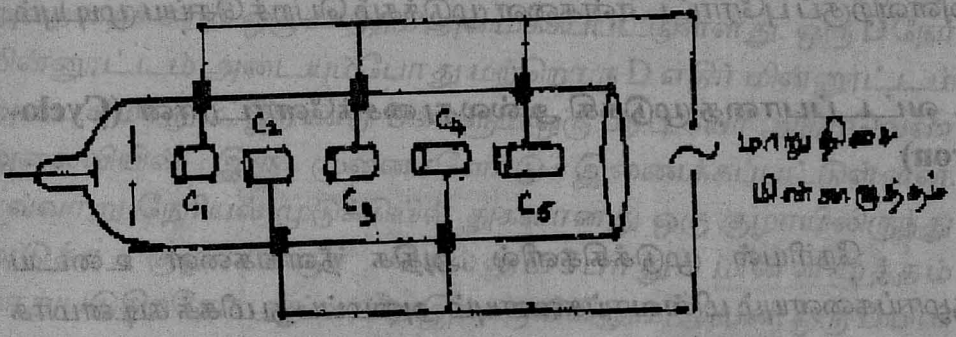
துகள் முடுக்கிகள் (Particle Accelerators)

1. நேரியல் துகள் முடுக்கி (Linear Accelerator)

மின்னூட்டம் பெற்ற துகள்களை நேர்கோட்டில் முடுக்குகின்ற எந்திரங்கள் நேர்கோட்டு முடுக்கிகள் அல்லது நேரியல் துகள் முடுக்கிகள் எனப்படும்.

மின்னூட்டம் பெற்ற ஒரு துகள் மின்புலத்தின் வழியாகச் செல்லும்போது, திசை வேக மாற்றம் ஏற்படுகிறது. மின்னறைக்

குழாய் ஒன்றில் ஓர் எலெக்ட்ரான் எதிர்மின்வாயிலிருந்து நேர்மின்வாய்க்குச் செல்லுகின்றபோது அதன்மீது செயல்படும் மின்புல அழுத்தத்தைப் பொறுத்து முடுக்கம் பெறுகின்றது. இவ்வாறே நேர் மின்னூட்டம் கொண்ட துகள் எதிர்மின்வாய்க்குச் செல்லுகின்ற பொழுதும் முடுக்கம் பெறுகின்றது. அதிக அழுத்தம் கொண்ட மின்புலத்தைப் பயன்படுத்தாமல், தொடர்ந்து செயல்படுகின்ற குறைந்த மின்னழுத்தங்களைக் கொண்டும் துகள்களை முடுக்கலாம்.

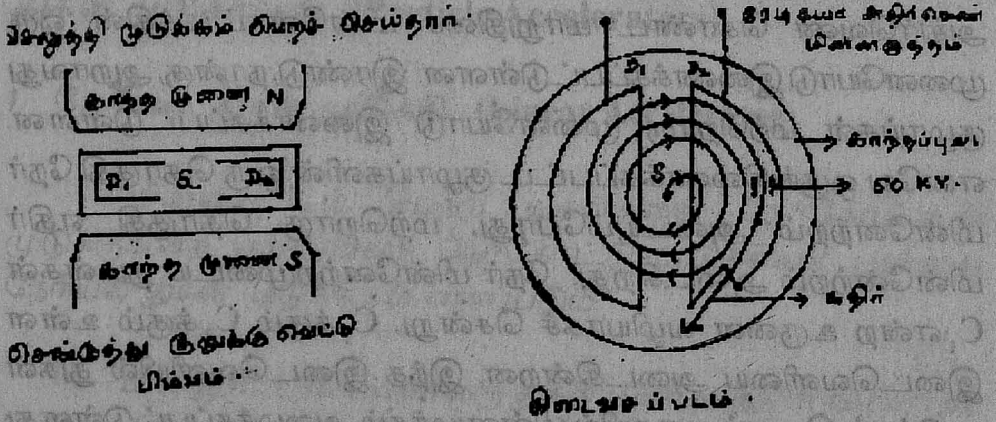


இதில் தொடர்ந்து அதிகரித்துக் கொண்டே வரும் நீளங்களை உடைய பல உருளைக் குழாய்கள் ஒரு நேர்கோட்டில் அடுக்கப்பட்டுள்ளன. ஒன்று விட்டொன்றாகக் குழாய்கள் ஒருங்கே இணைக்கப்பட்டுள்ளன. முதலாவது, மூன்றாவது, ஐந்தாவது என்ற முறையில் இணைக்கப்பட்ட குழாய்கள், ரேடியோ அதிர்வெண் கொண்ட மாறுதிசை மின்னோட்டத்தின் ஒரு முனையோடு இணைக்கப்பட்டுள்ளன. இரண்டு, நான்கு, ஆறாவது குழாய்கள் மற்றொரு முனையோடு இணைக்கப்பட்டுள்ளன. எனவே ஒருங்கிணைக்கப்பட்ட குழாய்களின் ஒரு தொகுதி நேர் மின்னேற்றம் அடையும்போது, மற்றொரு தொகுதி எதிர் மின்னேற்றம் அடைகிறது. நேர் மின்னேற்றமுடைய துகள்கள் C_1 என்ற உருளை வழியாகச் சென்று, C_1க்கும் C_2க்கும் உள்ள இடைவெளியை அடைகின்றன. இந்த இடைவெளியில் துகள் முடுக்கம் பெறும் வகையில் மின்னழுத்தம் அமைக்கப்பட்டுள்ளது.

எனவே அவை முன்பிருந்ததை விட அதிகமான, ஆனால் சீரான திசை வேகத்துடன் C_2 உருளையை அடைகின்றன. திசைவேகம் அதிகமானாலும் உருளையினூடே துகள் செல்கின்ற நேரம் ஒரே அளவாக இருக்குமாறு உருளைகளின் நீளங்கள் அமைக்கப்பட்டுள்ளன. உருளையிலிருந்து துகள்கள் வெளியே வரும்போது, மறுபடியும் அதே திசையில் உந்தம் பெறுகின்றன. இதனால்தான் இந்த முடுக்கியிலுள்ள குழாய்களின் நீளம் ஒன்றிற்கொன்று அதிகமாக இருக்குமாறு அமைக்கப்பட்டுள்ளது. இத்தகைய துகள் முடுக்கிகளைக் கொண்டு நாம் சுமார் 60 Mev அளவிற்குப் புரோட்டான்களை முடுக்கம் பெறச் செய்ய முடியும்.

2. வட்டப்பாதை முடுக்கி அல்லது சைக்ளோட்ரான் (Cyclotron)

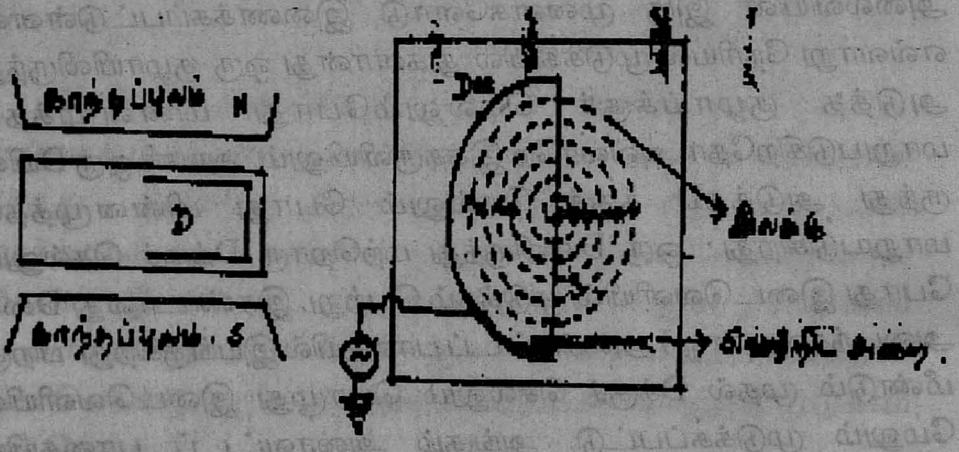
நேரியல் முடுக்கிகளில் அதிக நீளங்களை உடைய குழாய்களையும் மின்வாய்களையும் அமைப்பது மிகக் கடினமாக இருந்தது. அதனால் துகள்களை நேர்கோட்டுப் பாதையில் செலுத்தாமல், சுருள் சுருளான வட்டப்பாதையில் செலுத்தினால் மேற்கண்ட இடர்ப்பாட்டை நீக்கலாம். 1930-ம் ஆண்டு லாரன்ஸ் என்பவர் மின்னூட்டம் பெற்ற துகள்களைக் காந்தப் புலத்தின் துணை கொண்டு, சுருள் பாதைகளின் வழியாகச் செலுத்தி முடுக்கம் பெறச் செய்தார்.



S என்ற கதிரியக்க மூலப் பொருட்களிலிருந்து வரும் எலெக்ட்ரான்கள் அதைச் சுற்றியுள்ள வாயுவில் அயனியாக்கம் ஏற்படுத்துகின்றன. வாயுவில் தோற்றுவிக்கப்பட்ட அயனிகள், காந்தப் புலத்தினால் வளைக்கப்பட்டு D போன்ற வடிவமுள்ள இரண்டு உள்ளீடற்ற கடத்திகளின் (D_1 , D_2)வழியாகச் செலுத்தப்படுகின்றன. Dக்கள் இரண்டும் குறைந்த அழுத்தத்தில் வைக்கப்பட்டிருக்கும் ஹைட்ரஜன் வாயு கொண்ட கலத்துள் வைக்கப்பட்டுள்ளன. இதிலிருந்து புரோட்டான்கள் கிடைக்கின்றன. Dக்கள் அமைக்கப்பட்ட இடத்திலும், அவற்றின் செங்குத்துப் பரப்பிலும் ஒரு சீரான காந்தப்புலம் செயல்படுமாறு அவற்றைச் சுற்றி ஒரு காந்தம் அமைக்கப்பட்டுள்ளது. ஒரு D நேர் மின்னூட்டம் அடையும்போது மற்றொரு D எதிர் மின்னூட்டம் அடையுமாறும், இரண்டு Dக்களும் ஒரு ரேடியோ அதிர்வெண் அலைவியின் இரு முனைகளோடு இணைக்கப்பட்டுள்ளன. எவ்வாறு நேரியல் முடுக்கியில் துகளானது ஒரு குழாயிலிருந்து அடுத்த குழாய்க்குச் செல்லும்போது மின்னழுத்தம் மாறுபடுகிறதோ அவ்வாறே இக்கருவியிலும், அயனி ஒரு Dயிலிருந்து அடுத்தD க்குச் செல்லும் போது மின்னழுத்தம் மாறுபடுகிறது. ஒரு Dயிலிருந்து மற்றொரு Dக்குச் செல்லும் போது இடைவெளியில் முடுக்கம் பெற்று, இரண்டாவது Dயை அடைந்தவுடன் ஓர் அரைவட்டப் பாதையில் இயங்குகிறது. பிறகு, மீண்டும் முதல் Dக்குச் செல்லும் பொழுது இடைவெளியில் மேலும் முடுக்கப்பட்டு, அங்கும் அரைவட்டப் பாதையில் செல்கிறது. ஒவ்வொரு முறை இடைவெளியைக் கடக்கும் போதும் அயனி முடுக்கம் பெறுவதால், ஒவ்வொரு Dயினுள்ளும் நுழையும்போது திசை வேகம் அதிகரிக்கிறது. எனவே அயனியின் சுற்றுப்பாதை பெரிதாகிக் கொண்டே வந்து, இறுதியில் அயனி Dயின் விளிம்பை அடைந்து வெளியேறுகிறது. அதிக திசை வேகம் கொண்ட துகள்கள் அதிக ஆரம் கொண்ட பாதையில் சுற்றும் நேரமும், குறைந்த திசை வேகம் கொண்ட துகள்கள் குறைந்த ஆரம் கொண்ட பாதையில் சுற்றும் நேரமும் ஒன்றே. சைக்ளோட்ரான்களால் முடுக்கம் பெறுபவை பெரும்பாலும் புரோட்டான்கள், டியூட்ரான்கள், α - துகள்கள் ஆகியவை.

சைக்ளோட்ரானைப் பயன்படுத்தித் துகள்களை முடுக்கும் போது அதன் திசை வேகம் அதிகமாகிக் கொண்டே வருகிறது. துகள்களின் திசை வேகங்கள் ஒளியின் திசை வேகத்தை நெருங்கும்போது அவற்றின் நிறைகள் மாறுகின்றன. நிறை அதிகமாகும் போது ஒரு சுற்றுக்கான நேரமும் அதிகரிக்கின்றது.

சிங்க்ரோ சைக்ளோட்ரான் (Synchro cyclotron)



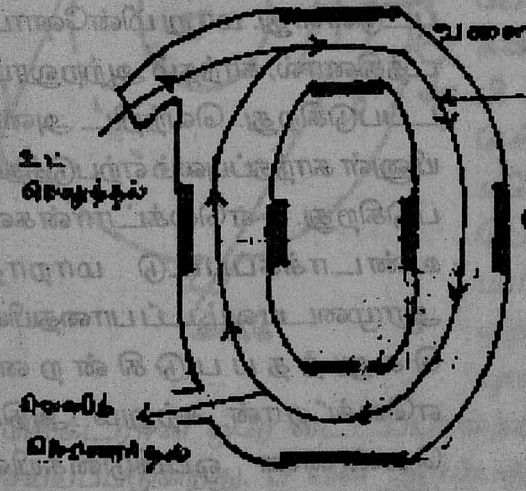
லாரன்சின் சைக்ளோட்ரானைச் சீர்திருத்தி அமைக்கப்பட்டது சிங்க்ரோ சைக்ளோட்ரான். மின் காந்தப் புலத்தில் வைக்கப்பட்டுள்ள ஒரு வெற்றிட அறையில், ஒரே ஒரு D வைக்கப்பட்டுள்ளது. இரண்டாவது D க்கு பதிலாக, நிலத்துடன் இணைக்கப்பட்ட உலோகத் தகடு வைக்கப்பட்டுள்ளது. D க்கும் உலோகத் தகட்டுக்கும் இடையே மாறு மின்னழுத்த வேறுபாடு ஏற்படுத்தப்படுகிறது. D க்குச் செலுத்தப்படும் மாறு மின்னழுத்தம்

நிலையாக வைக்கப்படாமல் அவ்வப்போது ஏற்ற இறக்கத்திற்குள்ளாக்கப்படுகிறது. திசை வேகத்திற்கேற்ப நிறை அதிகரிக்கும் போது, துகளின் சுற்றும் நேரம் குறையும். அப்போது மின்புலத்தின் அதிர்வெண்ணும் தானாக மாற்றத்திற்கு உள்ளாகும். எனவே துகள் சரியான தருணத்தில் அதிக பட்ச முடுக்கம் பெற்று D க்குள் நுழையும். ஒரு D யை மட்டும் அமைத்திருப்பதால், வெற்றிட அறைக்குள் அயனி மூலத்திற்கும் இலக்கிற்கும் இடமளிக்கப்படுகிறது.

சிங்க்ரோட்ரான் (Synchrotron)

இது புரோட்டான் சிங்க்ரோட்ரான் அல்லது பிவட்ரான் (Bevatron) அல்லது காஸ்மோட்ரான் (Cosmotron) என்று அழைக்கப்படும்.

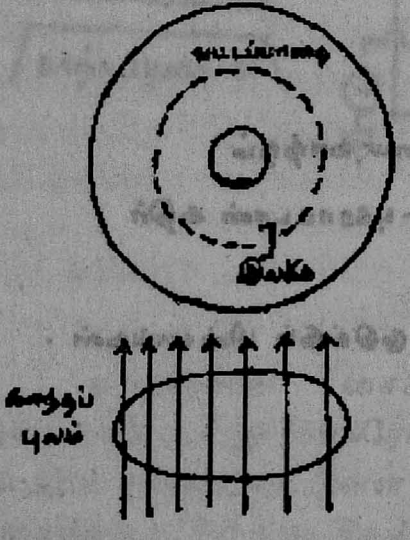
பில்லியன் எலெக்ட்ரான் வோல்ட் அளவுகளில் மிகப் பேரளவு ஆற்றலைப் புரோட்டான் பெறும் வகையில் இக்கருவி வடிவமைக்கப்பட்டுள்ளது.



இக்கருவியில் நான்கு காந்தத் துண்டுகள் அதிக அதிர்வெண்ணுடன் மாறு மின்னழுத்தம் செலுத்தக்கூடிய நான்கு மின்வாய்களால் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. ஏற்கனவே நேரியல் முடுக்கியால் முடுக்கப்பட்ட புரோட்டான் உட்செலுத்தப்படுகிறது. காந்தப்புலம் செங்குத்தாக மேல்நோக்கிச் செயல்படுகிறது. புரோட்டான் மின்வாயைக் கடந்து செல்லும்போது முடுக்கப்பட்டு, அதிக ஆரமுடைய பாதையில் செல்ல முயலும். ஆனால் அதே அளவிற்குக் காந்தப் புலமும் அதிகரிக்கப்படுவதால் புரோட்டான், மாறாத ஆரமுடைய பாதையிலேயே சுற்றும். துடிப்புள்ள புரோட்டான்களைக் கொண்ட கதிரிலிருந்து அதிக ஆற்றல் பெற்ற துகள் வெளிக் கொணரப்பட்டு இலக்கை நோக்கி ஏவப்படுகிறது.

எலெக்ட்ரானை முடுக்குதல்

பீட்டாட்ரான் (Betatron)



பந்து வடிவ வெற்றிட அறை ஒன்று மின் காந்த முனைகளுக்கிடையே வைக்கப் பட்டுள்ளது. மாறு மின்னோட்டத்தினால், காந்தம் ஆற்றலூட்டப்படுகிறது. வெற்றிட அறையினுள் காந்தப்புலம் ஏற்படுத்தப் படுகிறது. எலெக்ட்ரான்கள் உண்டாக்கப்பட்டு மாறாத ஆரமுடைய வட்டப் பாதையில் செலுத்தப்பட்டுகின்றன. எலெக்ட்ரான் சுற்றும் அதிர் வெண்ணை ஒப்பிடுகையில் காந்தப்புலம் மிக மெதுவாக மாறுகிறது. காந்தப்புலத்தினால் பின்வரும் இருவிளைவுகள் ஏற்படுகின்றன.

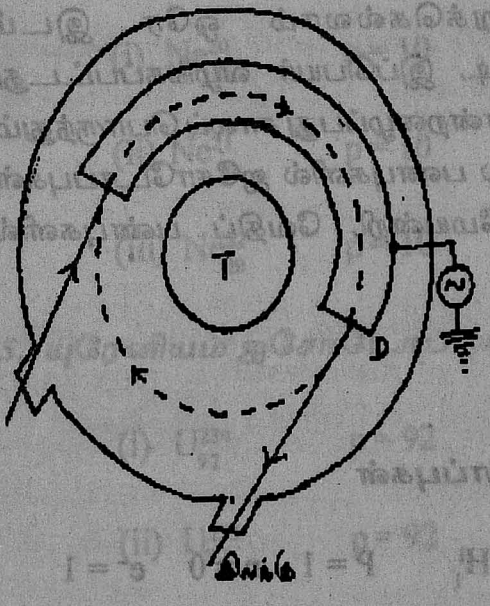
(i) மின் உந்து விசையினால் எலெக்ட்ரான் முடுக்கப்படுகிறது.

(ii) எலெக்ட்ரான் வட்டப் பாதையில் சரியாகச் செல்லுமாறு வளைத்துவிடப்படுகிறது.

காந்தப்புலம் உயர்பட்சமாய் ஆவதற்குள் எலெக்ட்ரான் பல்லாயிரம் சுற்றுகள் சுற்றி முடுக்கப்படும்.

காந்தப்புலம் மீண்டும் குறைவதற்குள் எலெக்ட்ரான்கள் இலக்கை நோக்கி ஏவப்படும் அல்லது தனிம மாற்றத்திற்குப் பயன்படுத்தப்படும்.

எலெக்ட்ரான் சிங்க்ரோட்ரான் (Electron Synchrotron)



இது பீட்டாட்ரானும் சைக்ளோட்ரானும் இணைந்த அமைப்பு. 50-80 Kev அளவிற்கு ஏற்கனவே முடுக்கப்பட்ட எலெக்ட்ரான் உள்ளே செலுத்தப் படுகிறது. பீடம் போன்ற மையப் பகுதி (T) கண்ணாடி அல்லது பிளாஸ்டிக்கினால் செய்யப்பட்டது. இதில் உலோகத்தால் செய்யப்பட்ட D பொருத்தப்பட்டு உள்ளது. மாறக்கூடிய காந்தப்புலம் ஏற்படுத்தப்படுகிறது. காந்தப் புலத்தை அதிகரிப்பதன்மூலம், எலெக்ட்ரான் ஒரே வட்டப்பாதையில் ஆரம் மாறாமல் சுற்றச் செய்யப்படுகிறது. D யின் ஆரம்பத்திலும் முடிவிலும் ஆற்றல் அதிகரிக்கப்படுகிறது. முடுக்கப்பட்ட எலெக்ட்ரான் இலக்கைத் தாக்கி, சக்தி வாய்ந்த X - கதிர்களை உண்டாக்குகிறது.

ஐசோடோப்புகள்

ஒத்த அணு எண்களையும் மாறுபட்ட நிறை எண்களையும் பெற்ற, ஒரே தனிமத்தின் வெவ்வேறு அணுக்கள் அத்தனிமத்தின் ஐசோடோப்புகள் எனப்படும்.

அல்லது,

ஒத்த புரோட்டான் எண்ணிக்கையும் வெவ்வேறு நியூட்ரான் எண்ணிக்கையும் கொண்ட, ஒரே தனிமத்தின் வெவ்வேறு அணுக்கள் ஐசோடோப்புகள் எனப்படும்.

ஒத்த அணு எண் உடைய அணுக்களுக்கு ஐசோடோப் என்ற பெயரை சாடி (Soddy) என்பவர் அளித்தார். கிரேக்க மொழியில் isos என்றால் ஒத்த என்றும், topos என்றால் இடம் என்றும் பொருள்படும். தனிம அட்டவணையில், ஒரே அணு எண் கொண்ட இவற்றுக்கெல்லாம் ஒரே இடம் ஒதுக்கப்பட்டுள்ளதையொட்டி, இப்பெயர் வழங்கப்பட்டது. இவற்றை ஓரிடத் தனிமங்கள் என்றழைப்பது சாலப் பொருந்தும். நிறை எண்களைச் சார்ந்த சில பண்புகளில் ஐசோடோப்புகள் ஒன்றுக்கொன்று வேறுபடுமேயன்றி, வேதிப் பண்புகளில் வேறுபடாது.

எடுத்துக்காட்டுகள்:

1. ஹைட்ரஜனின் ஐசோடோப்புகள்

(i) புரோட்டியம் H_1^1 P = 1 n = 0 $e^- = 1$

(ii) டியூட்டீரியம் H_1^2 P = 1 n = 1 $e^- = 1$

(iii) ட்ரைட்டியம் H_1^3 P = 1 n = 2 $e^- = 1$

2. குளோரினின் ஐசோடோப்புகள்

(i) Cl^{35}_{17}	p = 17	n = 18	$e^- = 17$
(ii) Cl^{37}_{17}	p = 17	n = 20	$e^- = 17$

3. ஆக்ஸிஜன் ஐசோடோப்புகள்

(i) O^{16}_{8}	p = 8	n = 8	$e^- = 8$
(ii) O^{17}_{8}	p = 8	n = 9	$e^- = 8$
(iii) O^{18}_{8}	p = 8	n = 10	$e^- = 8$

4. நியான் ஐசோடோப்புகள்

(i) Ne^{20}_{10}	p = 10	n = 10	$e^- = 10$
(ii) Ne^{21}_{10}	p = 10	n = 11	$e^- = 10$
(iii) Ne^{22}_{10}	p = 10	n = 12	$e^- = 10$

5. யுரேனியம் ஐசோடோப்புகள்

(i) U^{234}_{92}	p = 92	n = 142	$e^- = 92$
(ii) U^{235}_{92}	p = 92	n = 143	$e^- = 92$
(iii) U^{238}_{92}	p = 92	n = 146	$e^- = 92$

எல்லாத் தனிமங்களும் இயற்கையில் ஐசோடோப்புகளின் கலவைகளாகக் கிடைக்கின்றன. பெரிலியம், ஃப்ளூரின் போன்ற

தனிமங்களுக்கு இயற்கையில் ஒரே ஒரு ஐசோடோப் மட்டுமே உண்டு. இவை ஒற்றை ஐசோடோப் (monoisotope) எனப்படும்.

ஐசோபார்கள்

ஒத்த நிறை எண்ணையும் வேறுபட்ட அணு எண்களையும் கொண்ட அணுக்கள் ஐசோபார்கள் எனப்படும். சான்றாக ஆர்கானும் பொட்டாசியமும் ஒத்த நிறை எண்ணையும் (40), வேறுபட்ட அணு எண்களையும் (18, 19) பெற்றிருக்கின்றன.

Ar^{40}_{18}	p = 18	n = 22	p + n = 40
K^{40}_{19}	p = 19	n = 21	p + n = 40
Ca^{40}_{20}	p = 20	n = 20	p + n = 40

நிறையொத்த தனிமங்களின் அணுக்களின் உட்கருவிலுள்ள புரோட்டான், நியூட்ரான் ஆகியவற்றின் கூட்டுத்தொகை சமமாக இருக்கும்.

ஐசோடோன்கள்

ஒத்த நியூட்ரான் எண்ணிக்கையும், வேறுபட்ட அணு எண்ணையும் உடைய வெவ்வேறு தனிமங்களின் அணுக்கள் ஐசோடோன்கள் எனப்படும் (நியூட்ராஎனொத்த தனிமங்கள்).

எடுத்துக்காட்டுகள்

C^{14}_{6}	p = 6	n = 8
N^{15}_{7}	p = 7	n = 8
O^{16}_{8}	p = 8	n = 8

நியூட்ரானொத்த தனிமங்களில் அணுவின் உள்ளமைப்பு மட்டுமன்றி இயற்பிய, வேதிப் பண்புகள் ஆக அனைத்துமே வேறுபட்டவை.

Si^{30}_{14}, P^{31}_{15}, S^{32}_{16}

He^{5}_{2}, Li^{6}_{3}

He^{6}_{2}, Li^{7}_{3}, Be^{8}_{4}

ஆகியவை பிற எடுத்துக்காட்டுகள்.

ஐசோடோப்புகளின் நிறை

ஐசோடோப்புகளின் அணு நிறை என்பது அதன் உட்கருவினுள் உள்ள நியூட்ரான்களின் நிறை, புரோட்டான்களின் நிறை ஆகியவற்றின் கூட்டுத் தொகையாகும். நியூட்ரானின் நிறையோ புரோட்டானின் நிறையோ முழு எண் அல்ல. எனவே ஐசோடோப்பின் நிறையும் பின்னமாகும்.

Cl^{35} ஐசோடோப்பின் நிறை 3498 அ. நி. அ.

Cl^{37} ஐசோடோப்பின் நிறை 36.977 அ. நி. அ.

எல்லாத் தனிமங்களும் இயற்கையில் ஐசோடோப்புகளின் கலவையாகக் கிடைக்கின்றன. எனவே ஒரு தனிமத்தின் அணுநிறை என்பது அதன் ஐசோடோப்புகளின் நிறைகளின் சராசரியாகும். அது தனிமத்திலுள்ள ஐசோடோப்புகளின் விகிதத்தைப் பொறுத்தது.

குளோரின் வாயுவில் 75.4% Cl^{35} ஐசோடோப்பும், 24.6% Cl^{37} ஐசோடோப்பும் அடங்கியுள்ளன. ஆகவே குளோரின் வாயுவின்

$$\text{அணுநிறை} = \frac{75.4 \times 35 + 24.6 \times 37}{75.4 + 24.6}$$

$$= 35.492.$$

2. Ne^{20}_{10} -90.92%, Ne^{20}_{10} - 0.26%, Ne^{22}_{10} - 8.82% ஆகிய விகிதங்களில் ஐசோடோப்புகளைக் கொண்ட நியானின் அணுநிறை பின்வருமாறு கணக்கிடப்படும்.

$$\text{அணுநிறை} = \frac{90.92 \times 20 + 0.26 \times 21 + 8.82 \times 22}{90.92 + 0.26 + 8.82}$$

$$= 20.18.$$

3. 1,2 நிறை எண்களை உடைய ஹைட்ரஜனின் ஐசோடோப்புகளின் நிறைகள் முறையே 1.007825, 2.01473 ஆகும். இவற்றின் விகிதம் 6400:1 ஆகும் ஹைட்ரஜனின்

$$\text{அணுநிறை} = \frac{1.007825 \times 6400 + 2.01473 \times 1}{6400 + 1}$$

$$= 1.008.$$

4. 1:11.7 விகிதத்திலுள்ள லித்தியத்தின் இரு ஐசோடோப்புகளின் நிறைகள் 6.017 அ. நி. அ., 7.018 அ. நி. அ. லித்தியத்தின்

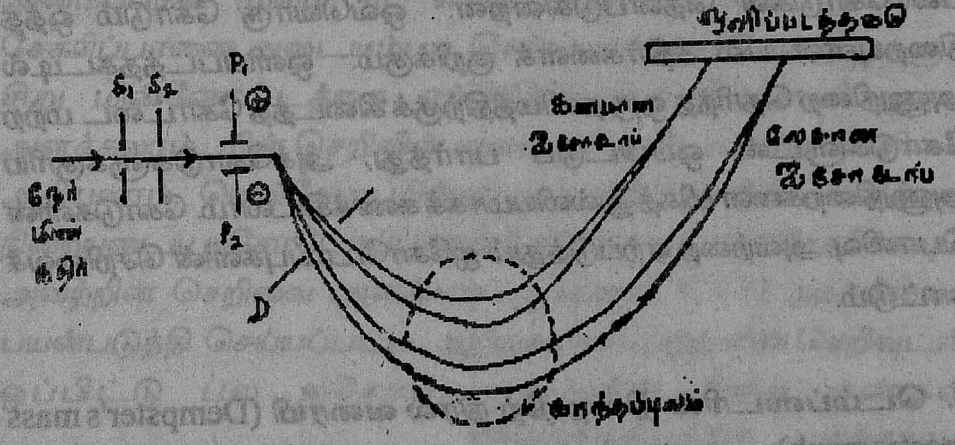
$$\text{அணுநிறை} = \frac{6.017 \times 1 + 7.018 \times 11.7}{1 + 11.7}$$

$$= 6.93.$$

ஐசோடோப்புகளைக் கண்டறியும் முறைகள்

1. ஆஸ்டனின் நிறை நிரல் வரையி முறை (Aston's mass spectrograph)

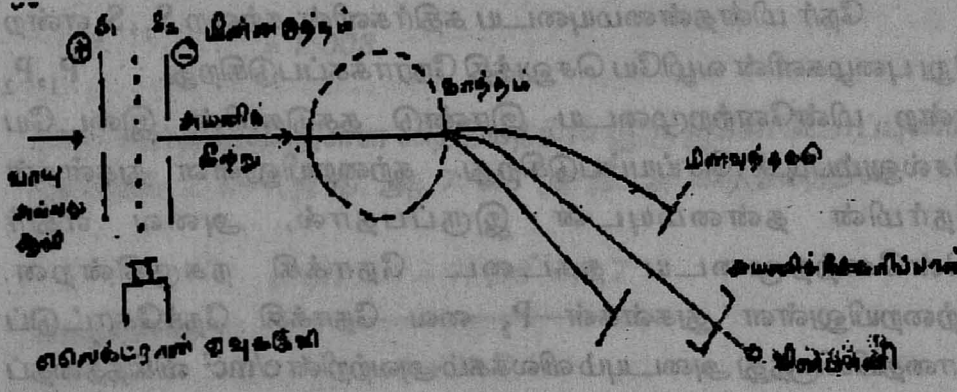
ஒரு தனிமத்தின் ஐசோடோப்புகளைக் கண்டறியவும், ஐசோடோப்பின் அணுநிறைகளைத் துல்லியமாக நிர்ணயிக்கவும் பயன்படும் கருவியை நிறை கதிர் நிரல் வரையி என்பர். தனிமங்களின் அளவு மிகமிகக் குறைவாக இருப்பினும், இக்கருவியைக் கொண்டு அவற்றின் அணு நிறைகளை மிகத் துல்லியமாக நிர்ணயிக்கலாம்.



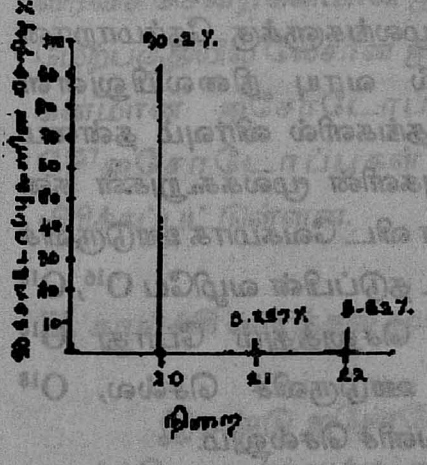
நேர் மின்தன்மையுடைய கதிர்களின் கற்றை S_1, S_2 என்ற சிறு புழைகளின் வழியே செலுத்தி நேராக்கப்படுகிறது. P_1, P_2 என்ற மின்னேற்றமுடைய இரண்டு தகடுகளின் இடையே செல்லும்படிச் செய்யப்படுகிறது. கற்றையிலுள்ள துகள்கள் நேர்மின் தன்மையுடன் இருப்பதால், அவை எதிர் மின்னேற்றமுடைய தகட்டை நோக்கி நகருகின்றன. கற்றையிலுள்ள துகள்கள் P_2 வை நோக்கி நேர்கோட்டுப் பாதையிலிருந்து அடையும் விலக்கம் அவற்றின் e/mc^2 விகிதத்தைப் பொறுத்து அமையும். (e- துகளின் மின்னேற்றம், m- நிறை,

c- திசைவேகம்) விலக்கம் அடைந்த கதிர்கள் D என்ற இடைவெளியின் வழியே பாய்ந்து, ஒரு பெரிய மின்காந்தத்தின் முனைகளுக்கு இடையே செல்கின்றன. இங்கு, கதிர்கள் மின்புலத்தில் விலக்கமடைந்ததற்கெதிர் திசையில் விலக்கமடையும்படி, காந்தப்புலத்தின் திசை தேர்ந்தெடுக்கப் படுகிறது. ஒரு தனிமத்தின் எல்லா நேர்மின் துகள்களும் ஒரே அளவான மின்னேற்றத்தைப் பெற்றிருக்கும். எனவே காந்தப்புலத்தில் அவை, அவற்றின் நிறைக்கு ஏற்ப பிரிகை அடைந்து, எதிரே வைக்கப்பட்டிருக்கும் ஒளிப்படத் தகட்டை பாதிக்கின்றன. வெவ்வேறு நிறையுடைய வெவ்வேறு நேர்மின் துகள்கள் ஒளிப்படத் தகட்டில் வெவ்வேறு இடங்களைப் பாதிக்கின்றன. எனவே ஒளிப்படத்தகட்டை உருத்துலக்கும்போது பல கோடுகள் தென்படுகின்றன. ஒவ்வொரு கோடும் ஒத்த நிறையுள்ள பல கதிர்களைக் குறிக்கும். ஒளிப்படத்தகட்டில் அணுநிறை தெரிந்த ஒரு தனிமத்திற்குக் கிடைத்த கோட்டை மற்ற கோடுகளுடன் ஒப்பிட்டுப் பார்த்து, அக்கோடுகளுக்குரிய அணுநிறைகளை மிகத் துல்லியமாகக் கணக்கிடலாம். கோடுகளின் பொலிவு, அவற்றை ஏற்படுத்தும் ஐசோடோப்புகளின் செறிவைக் காட்டும்.

2. டெம்ப்ஸ்டரின் நிறை நிற நிரல் வரையி (Dempster's mass spectrograph)



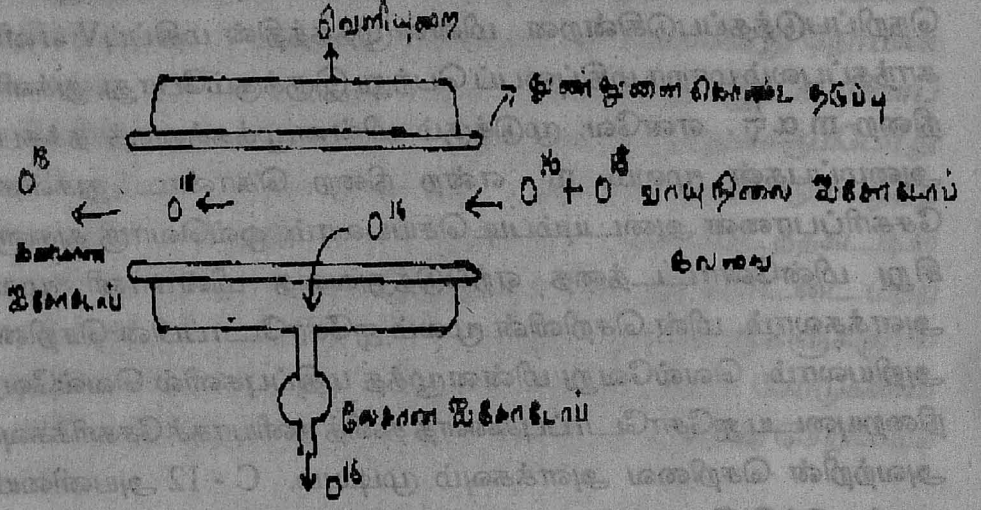
துளையுள்ள இரு தகடுகளின் (S_1, S_2) வழியே ஆய்வுக்குரிய பொருளின் ஆவி செலுத்தப்படுகிறது. தகடுகளின் நடுவே எலெக்ட்ரான் துப்பாக்கி போன்ற ஏவுகருவியிலிருந்து எலெக்ட்ரான்கள் வெளிவந்து வாயுவைத் தாக்குகின்றன. வாயு அணுக்கள் அயனியாகி நேர் மின்னேற்றமடைகின்றன. தகடுகளின் நடுவே 500 - 2000 V மின்னழுத்தம் செலுத்தப்படும் போது மின்னேற்றமடைந்த துகள்கள் எதிர்மின் வாயை நோக்கி நகர்கின்றன. முடுக்கப்பட்ட துகள்கள் அயனிக் கீற்றாகக் காந்தப் புலத்தில் நுழையும். அங்கு இவை வட்டப்பாதையில் செல்லுமாறு நெறிப்படுத்தப்படுகின்றன. மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு V எனில், காந்தப்புலம் மாறா மதிப்பைப் பெற்று இருக்கும்போது, துகளின் நிறை $m \propto \frac{1}{V}$. எனவே, முடுக்கும் மின்னழுத்தத்தைத் தக்கபடி அமைப்பதன் மூலம், m என்ற நிறை கொண்ட துகள்கள் சேகரிப்பானை அடையும்படி செய்யலாம். ஒவ்வொரு துகளும் சிறு மின்னோட்டத்தை ஏற்படுத்துவதை மின்மானி மூலம் அளக்கலாம். மின் செறிவின் மூலம் ஐசோடோப்பின் செறிவை அறியலாம். வெவ்வேறு மின்னழுத்த மதிப்புகளில் வெவ்வேறு நிறையுடைய ஐசோடோப்புகளைத் தனித் தனியாகச் சேகரிக்கவும், அவற்றின் செறிவை அளக்கவும் முடியும். C - 12 அயனியைப் பயன்படுத்தி செய்யப்பட்ட ஆய்வுகளில் பெற்ற மின் செறிவுடன் ஒப்பிட்டு பல ஐசோடோப்புகளின் நிறை எண்கள் நிர்ணயிக்கப்படும். தற்காலக் கருவிகளில் ஒவ்வொரு அயனியும் மின்மானியில் பட்டதும் அயனி மின்னோட்டம் பெருக்கப்பட்டு, வரையிக்குச் செலுத்தப்படுகிறது. அங்கு நிறைக்கு எதிராக ஐசோடோப்பின் சதவிகிதச் செறிவு வரைபடம் வரையப் படுகிறது. கோடுகளின் உயரம் ஐசோடோப்புகளின் வளத்தைக் காட்டுகிறது.



ஐசோடோப்புகளைப் பிரித்தல்

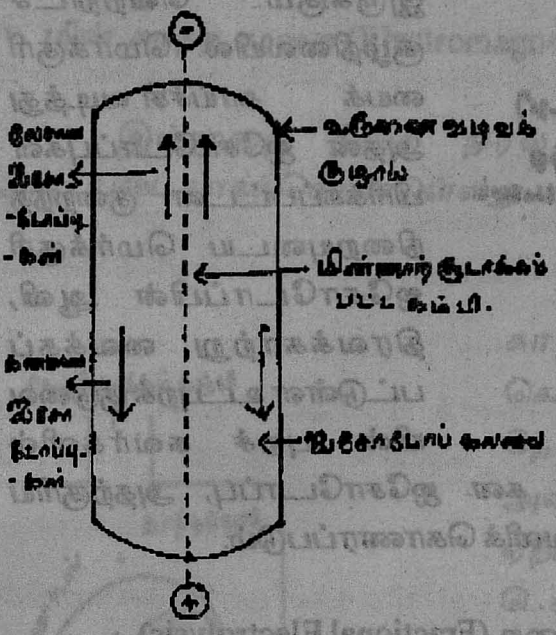
ஐசோடோப்புகளை வேதி முறைகளால் பிரிக்க முடியாது. அவற்றிடையே உள்ள இயற்பியப் பண்புகளின் வேறுபாட்டைப் பயன்படுத்தி அவற்றைப் பிரிக்க வேண்டும்.

i. விரவுதல் முறை



கிரஹாமின் விரவுதல் விதிப்படி, வாயுக்களின் விரவுதல் வீதம் அவற்றின் அடர்த்திகளின் வர்க்க மூலங்களுக்கு நேர்மாறான விகிதத்தில் உள்ளன. ஆதலால் வாயு நிலையிலுள்ள ஐசோடோப்புகள் வெவ்வேறு விகிதங்களில் விரவும் தன்மை உடையன. லேசான ஐசோடோப்புகளின் மூலக்கூறுகள் கன ஐசோடோப்புகளின் மூலக்கூறுகளை விட வேகமாக ஊடுருவிச் செல்லும். நுண்துளைகள் கொண்ட தடுப்பின் வழியே O^{16}, O^{18} ஐசோடோப்புகளின் கலவையைச் செலுத்தும் போது O^{16} ஐசோடோப் எளிதாய் தடுப்பை ஊடுருவிச் செல்ல, O^{18} ஐசோடோப் எஞ்சிய வாயுவுடன் வெளிச் செல்லும்.

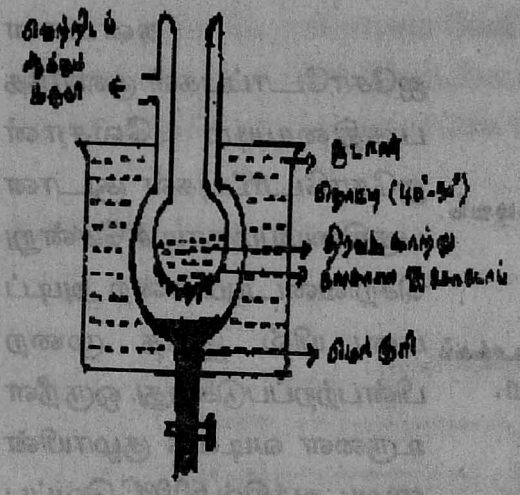
ii. வெப்ப விரவுதல் (Thermal diffusion method)



கனமான ஐசோடோப்புகள் குளிர்ந்த பகுதியையும் லேசான ஐசோடோப்புகள் சூடான பகுதியையும் நாடிச் சென்று செறிவடையும் என்ற அடிப்படையில் இந்த முறை பின்பற்றப்படுகிறது. ஒரு நீள உருளை வடிவக் குழாயின் மைய அச்சில் 600°C வெப்ப நிலைக்குச் சூடாக்கப்பட்ட மின் கம்பி வைக்கப் பட்டுள்ளது. குழாயினுள் ஐசோடோப் கலவை வைக்கப்படுகிறது. லேசான ஐசோடோப்புகள் சூடான மையப்பகுதியை நாடும். வெப்ப அலைகளால் அவை மின் கம்பியை ஒட்டி, மேல்நோக்கி இட்டுச் செல்லப்படும். குழாயின் குளிர்ந்த சுவர்ப்பகுதியை நோக்கி விரவிச் சென்ற கனமான ஐசோடோப்புகள் கீழிறங்கும். குழாயின் மேற்பகுதியில் லேசான ஐசோடோப்புகளையும், கீழ்ப்பகுதியில் கனமான ஐசோடோப்புகளையும் சேகரிக்கலாம். Cl^{35}, Cl^{37} ஐசோடோப்புகள் இம்முறையின் மூலமாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன.

iii. காய்ச்சி வடித்தல் முறை (Fractional distillation)

இரண்டு ஐசோடோப்புகள் கொண்ட ஒரு திரவத்தைக் காய்ச்சி வடித்தலுக்கு உட்படுத்தினால், முதலில் ஆவியாகிச்



செல்வது லேசான ஐசோ-டோப்பாக இருக்கும். கன ஐசோடோப் கீழே தங்கி இருக்கும். வெற்றிடச் சூழ்நிலையில் மெர்க்குரியைக் காய்ச்சி வடித்து அதன் ஐசோடோப்புகள் பிரிக்கப்பட்டன. குறைந்த நிறையுடைய மெர்க்குரி ஐசோடோப்பின் ஆவி, திரவக்காற்று வைக்கப் பட்டுள்ள உட்புறக் குடுவையின் புறச் சுவர்களில் திரள்கிறது. எஞ்சியுள்ள கன ஐசோடோப்பு, அதற்குரிய போக்குக்குழாய் வழியே வெளிக் கொணரப்படும்.

iv. பின்ன மின் பகுப்பு முறை (Fractional Electrolysis)

கன நீரை மின்னாற் பகுக்கும் போது, அதிலிருந்து ஹைட்ரஜனின் இரு ஐசோடோப்புகள் (H_1^1 ,H_1^2) பிரித்தெடுக்கப்பட்டன. கன ஹைட்ரஜனின் அயனிகள், சாதாரண ஹைட்ரஜனின் அயனிகளை விட மந்தமானவை; ஆதலால் கனநீரை மின்னாற் பகுக்கும் போது, சாதாரண ஹைட்ரஜன் அயனிகளுக்குப் பிறகு, கன ஹைட்ரஜன் அயனிகள் எதிர்மின் முனையில் வெளிவிடப்படுகின்றன.

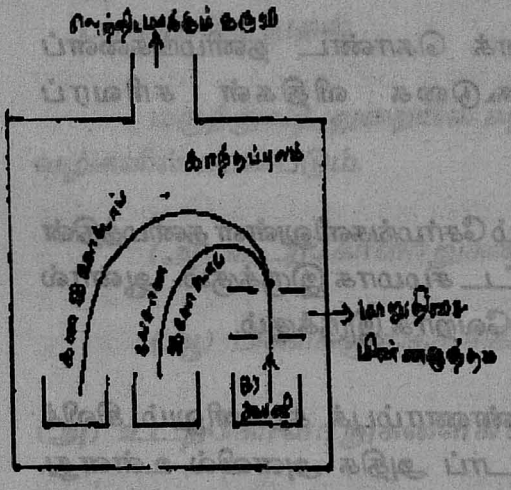
நீரை மின்னாற்பகுத்தால், லேசான ஐசோடோப்பை உடைய நீரின் மூலக்கூறுகள் முதலில் பகுப்படைகின்றன. தொடர்ச்சியாக நீரை மின்னாற் பகுத்தால், இறுதியில் கனநீரைப் பெறலாம். இந்த கனநீரை மின்னாற் பகுத்தலுக்கு உட்படுத்தி அல்லது சோடியத்துடன் வினைப்படுத்தி, கன ஹைட்ரஜனைப் பெறலாம்.

$$2\ D_2O \rightarrow 2\ D_2 + O_2$$

$$2\ D_2O + 2\ Na \rightarrow 2\ NaOD + D_2$$

v. மின் காந்த முறை (Electromagnetic method)

இம்முறை நிறை நிரல் வரையி தத்துவத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது.



தகுந்த மின் புலங்களையும் காந்தப் புலங்களையும் கொண்டு ஐசோடோப்புகளின் நேர்மின் அயனிகளை, அவற்றின் நிறை எண்ணிற்கு ஏற்ப, பிரிகை அடையும்படி செய்யப்படுகிறது. கணக்கிடப்பட்ட இடங்களில் சேகரிப்பான்களை வைத்து, வெவ்வேறு நிறையுள்ள ஐசோடோப்புகள் தனித் தனியாகப் பெறப்படுகின்றன. இம்முறையில் ஒரு தனிமத்தின் ஐசோடோப்புகளை முழுமையாகப் பிரிக்கலாம்.

vi. வேதி முறை

ஐசோடோப்புகள் ஒத்த வேதிக் குணங்களைப் பெற்றுள்ளன. எனினும், அவற்றிடையே சில வேற்றுமைகளும் உள்ளன. சான்றாக, பல வினைகளில் ஒரு தனிமத்தின் ஐசோடோப்புகள் வெவ்வேறான வினை வேகங்களுடன் வினைப்படுகின்றன. வினை வேக வீதத்தில் காணப்படும்

இவ்வேறுபாட்டைப் பயன்படுத்தி வெவ்வேறு வேதித் திறனுள்ள H^1, H^2 போன்ற ஐசோடோப்புகளைப் பிரிக்கலாம்.

ஐசோடோப் இயற்பாட்டின் விளைவுகள்

1. பெரும்பாலான தனிமங்களின் பின்ன அணுஎடையை விளக்க முடிகிறது.

2. தனிமங்களின் தன்மையை விளக்க அணுஎடையைக் காட்டிலும் அணு எண்ணே சிறந்த அடிப்படை என்பதை விளக்க முடிகிறது.

3. ஐசோடோப்புகளைக் கொண்ட தனிமங்களைப் பொறுத்தவரை, வேதிக் கூடுகை விதிகள் சரிவரப் பொருந்துவதில்லை.

4. இயற்கையில் கிடைக்கும் சேர்மங்களிலுள்ள தனிமத்தின் ஐசோடோப் இயைபு கிட்டத்தட்ட சமமாக இருக்கும். ஆனால் வெவ்வேறு சேர்மங்களில் வெவ்வேறாக இருக்கும்.

5. கடல் நீரை விட, சுண்ணாம்புக் கற்களிலும் சிலிக் கேட்டுகளிலும் 0 - 18 ஐசோடோப் அதிக அளவில் உள்ளது. காற்றிலுள்ள CO_2ல் இருப்பதை விட சுண்ணாம்புக் கற்களில் C - 13 அதிக அளவில் உள்ளது.

6. கதிரியக்க ஐசோடோப்புகளான K - 40, C - 14 ஆகியவை கிடைப்பதிலுள்ள வேறுபாடுகள், பாறைகளின் வயதை நிர்ணயிக்க உதவுகின்றன.

7. ஆக்ஸிஜனின் ஐசோடோப்புகளின் இயைபில் உள்ள மாறுபாடுகளினால், O^{16} ஐசோடோப்பைக் காட்டிலும் C^{12} ஐசோடோப்பே, அணு எடையை நிர்ணயிக்க உகந்த நியமப் பொருளாக ஏற்றுக் கொள்ளப்பட்டது.

8. கதிரியக்க ஐசோடோப்புகள் கிடைக்குமாயின், அவை, வினை வழிமுறைகளை அறியப்பயன்படுத்தப்பட்டன.

9. பிரௌட் (Prout) வெளியிட்ட அணு எடைகளின் முழு எண் விதிக்கு விளக்கம் காணப்பட்டது. இருப்பினும், ஐசோடோப்புகளின் நிறை எண்களை நன்கு ஆராய்ந்தால் கட்டுபின்னம் பற்றி நன்கு அறிய முடிகிறது. இவ்வறிவு அணு ஆற்றல் உற்பத்திக்கு மிகவும் இன்றியமையாததாகும்.

கதிரியக்கத்தின் பயன்கள்

A. கதிரியக்க ஐசோடோப்புகளை மருத்துவத்துறையில் பயன்படுத்துதல்

மருத்துவத் துறையில் கதிரியக்க ஐசோடோப்புகள் இரு வழிகளில் பயன்படும்.

(அ) உடற்கோளாறுகளைக் கண்டு பிடித்தல் (diagnosis)

(ஆ) பிணிகளுக்குச் சிகிச்சை அளித்தல் (Radio therapy)

(அ) உடற்கோளாறுகளைக் கண்டு பிடித்தல்

1. மூளையில் ஏற்படும் கட்டிகளைக் கண்டுபிடிக்க கதிரியக்க அயோடின் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

2. இரத்த ஓட்டம் சீராக உள்ளதா என்றறிய Na^{24} ஐசோடோப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

3. இதய இயக்கம் சீராக உள்ளதா என்றறிய, கதிரியக்க சோடியம் அல்லது கதிரியக்க அயோடின் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

4. தைராய்ட் சீர்கேடுகளைக் கண்டறிய I^{131} ஐசோடோப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

5. கர்ப்ப காலத்தில் ஏற்படக்கூடிய சிக்கல்களை ஆராய, கதிரியக்க இரும்பு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

6. Co^{60} ஐசோடோப் வெளியிடும் γ – கதிர்களைப் பயன்படுத்தி, புற்றுநோய்களைக் கண்டறியலாம்.

(ஆ) வியாதிகளுக்குச் சிகிச்சை அளித்தல்

1. தைராய்ட் சுரப்பி, நிலையான அயோடினையும் கதிரியக்க அயோடினையும் உறிஞ்சும். தைராய்ட் மிகைச் சுரத்தல் (Hyper thyroidisim) தைராய்ட் புற்றுநோய் ஆகிய நோய்கட்குச் சிகிச்சை தர I^{131} பயன்படும். வேண்டா வளர்ச்சிகளை அழிக்கும்.

2. பாஸ்பேட்டுகள் மூலமாக, கதிரியக்க பாஸ்பரஸை உட்செலுத்தி, இரத்த சம்பந்தமான நோய்களைக் குணப்படுத்தலாம்.

3. அணு உலையில் நியூட்ரான் தாக்குதலால் பெறப்படும் C^{60} ஐசோடோப், ($t^1/_2$ = 5.3 நாட்கள்) கதிரியக்கத் தங்கம் Au^{198} ($t^1/_2$ = 3 நாட்கள்) ஆகியவை γ – கதிர்களை உமிழும். புற்றுநோய்களைக் குணப்படுத்த இக்கதிர் வீச்சைப் பயன்படுத்தலாம். Co^{60} என்பது "ஏழைகளின் ரேடியம்" எனப்படும்.

4. குருதியில் வெள்ளை நுண்ணணுப் பெருக்கக் கோளாறுகளுக்குச் சிகிச்சை அளிக்க, கதிரியக்க பாஸ்பரஸ் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

5. β – கதிர் உமிழும் P^{30} ஐசோடோப் தோல் நோய்களைக் குணப்படுத்த உதவும்.

B - வேளாண்மைத் துறையில் பயன்கள்

1. தாவரங்கள் வளரும்போது மண்ணிலிருந்தும், இடப்படும் உரத்திலிருந்தும் பாஸ்பரஸை உறிஞ்சும். உரங்களின் பயனை அறிய உரங்களில் P^{32} ஐசோடோப்பைக் கலந்து இடுவதன்

மூலம் தாவரங்கள் உரங்களின் மூலம் பெறும் பாஸ்பரஸின் அளவு அறியப்படும். வெவ்வேறு உரங்களின் சிறப்பை ஒப்பிடவும் இம்முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது.

2. வேர்களின் வழியே தாதுப் பொருட்கள் தாவரங்களின் இலைகளுக்கும் பிற உறுப்புகளுக்கும் செலுத்தப்படுகின்றன. S^{35} ஐசோடோப்பினால் அடையாளமிடப்பட்ட சல்பேட்டை, இனிப்பான கிழங்கைத் தரும் செடிகளுள் செலுத்தி, அதன் பங்கீடு ஆராயப்படுகிறது.

3. கதிரியக்க கோபால்ட்டின் கதிர்வீச்சிற்கு உட்படுத்தப்பட்ட சோளம் 15% அதிக விளைச்சலைத் தந்தது. கதிரியக்கப் பொருளின் கரைசலினுள் விதைகளை நனைத்து, பின் விதைக்கும் போது கோதுமை, சோளம் ஆகியவற்றின் விளைச்சல் அதிகரித்தது.

4. பயிரை அழிக்கும் பூச்சிகளில் ஆண் வகையைக் கதிர்வீச்சிற்கு இலக்காக்கி, அதன் இனவிருத்தித் தன்மையை அழித்து விடுகின்றனர். இம்முறையை மலேரியா முதலிய கொடிய நோய்களைப் பரப்பும் கொசுக்களை ஒழிக்கவும் பயன்படுத்துகின்றனர்.

C. தொழில் துறையில் பயன்கள்

1. காகிதம், ரப்பர், பிளாஸ்டிக், அலுமினியம் போன்ற தகடு வடிவப் பொருட்களின் கனத்தை அளவிட கதிரியக்க ஐசோடோப்புகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இப்பொருட்களின் ஒருபுறத்தில் β – கதிர்களை வீசக் கூடிய கதிரியக்கப் பொருள் வைக்கப்படுகிறது. தகட்டின் வழியாக ஊடுருவும் கதிரின் செறிவைக் கொண்டு, தகட்டின் கனம் துல்லியமாக அளக்கப்படுகிறது.

2. வெப்பத்தால் பாதிக்கப்படக் கூடிய பிளாஸ்டிக் மற்றும் அறுவை சிகிச்சைக் கருவிகளை, வேறு பக்க விளைவுகளின்றிக் கதிரியக்கத்தால் மிகத் தூய நிலைக்குச் சுத்தப்படுத்த முடியும்.

3. சில தொழிற்சாலைகளில் மின் கடத்தாப் பொருட்களைத் தயாரிக்கும்போது அவை எதிர்பாரா விதமான மின்சாரத்தைக் கடத்தும் தன்மையைப் பெற்றுவிட நேரிடலாம். இத்தன்மையைப் பெற்றிருப்பது உகந்ததல்ல. கதிரியக்க ஐசோடோப்புகளைக் கொண்டு, காற்றை அயனியாக்கலுக்கு உட்படுத்தி, அதனுள் மின்சாரத்தைக் கசிந்து செல்லும்படிச் செய்யப்படுகிறது. இதன் மூலம், மின்கடத்தலால் ஏற்படும் விளைவுகள் தவிர்க்கப்படும்.

4. நீரில் ட்ரைடியம் ஐசோடோப்பைக் கலந்து செலுத்துவதன் மூலம், பூமியின் அடியிற் செல்லும் நுண்ணிய குழாய்களில் உண்டாகும் கசிவுகளை அறியலாம்.

5. வார்ப்புகள், பற்றவைப்புகள் முதலியவற்றிலுள்ள குறைபாடுகளைத் தெரிந்து கொள்ள ஐசோடோப்புகள் பயன்படுகின்றன.

6. கதிரியக்க ஐசோடோப்புகளைக் கொண்டு ஒரு பொருள் மற்றொரு பொருளுடன் உராயும் போது, ஒன்றின் பரப்பிலிருந்து மற்றொன்றின் புறப்பரப்பிற்கு மாற்றமடையும் பொருளின் அளவைக் கண்டறியலாம். இந்த அடிப்படையில் பிஸ்டன் வளையங்களின் தேய்மானம், வாகனங்களின் சக்கரங்களின் தேய்மானம் ஆகியவற்றை அளவிடலாம்.

7. படிகக் கூட்டினுள் உலோக அணுக்கள் விரவுதலை ஐசோடோப்புகள் மூலம் கண்டறியலாம்.

8. பெட்ரோல், மசகு எண்ணெய், கொழுப்பு போன்றவற்றுள் ஏதேனும் ஒன்றுடன் ஐசோடோப்பைக் கலப்பதன் மூலம், அவை ஒன்றுடன் ஒன்று கலக்கும் சீர்மை ஆராயப்படுகிறது.

9. பெரிய உலோகத் தண்டுகளின் உட்பகுதிகளில் உள்ள குறைகளை ஐசோடோப்புகளைப் பயன்படுத்திக் கண்டறியலாம்.

10. மூடிய, ஒளி ஊடுருவா கலங்களில் வைக்கப்பட்டுள்ள திரவங்களின் மட்டத்தை ஐசோடோப்புகளால் அளக்கலாம்.

தடமறித் தனிமங்கள் (Tracer Elements)

சில ஐசோடோப்புகளின் கதிரியக்கப் பண்பின் மூலம் அவை இருக்குமிடத்தை எளிதில் அறியவும், அவற்றின் அளவைக் கணக்கிடவும் எளிதில் முடியும். கதிரியக்கமற்ற ஐசோடோப்பின் இருப்பிடத்தை நிறைநிரல் மானியால் அதன் நிறையை அளப்பதன் மூலம் அறிய முடியும்.

தனது கதிரியக்கம் அல்லது அசாதாரணமான பொருண்மை ஆகியவற்றால் ஒரு தனிமத்தின் பல்வேறு ஐசோடோப்புகளின் நடுவே, தன்னைத் தனிமைப்படுத்திக் காட்டிக் கொள்ளும் ஐசோடோப்பை அடையாளப் பொருளாகப் பயன்படுத்தி ஒரு வேதிமாற்றம் அல்லது இயற்பிய மாற்றத்தின் போது அத்தனிமத்தின் போக்கை அறியக் கையாளப்படும் நுட்பம் தடம் அறிமுறை (Tracer Technique) எனப்படும். இம்முறையில் பயன்படுத்தப்படும் ஐசோடோப் தடங்காட்டும் ஐசோடோப் (isotopic tracer) எனப்படும். 'கதிரியக்க ஐசோடோப் சேர்க்கப்பட்ட தனிமம் தடமறித் தனிமம் (tracer element)' எனப்படும்.

கதிரியக்கமற்ற நிலையான ஐசோடோப்புகளுள் ஆக்ஸிஜன், ஹைட்ரஜன், கார்பன், நைட்ரஜன், சல்பர் ஆகிய ஒரு சில ஐசோடோப்புகள் மட்டுமே தடமறியப் பயன்படுகின்றன.

கதிரியக்க ஐசோடோப்புகளுக்கும் கதிரியக்கமற்ற ஐசோடோப்புகளுக்குமிடையே வேறுபாடுகள் உள்ளன.

கதிரியக்க ஐசோடோப்	கதிரியக்கமற்ற ஐசோடோப்
1. கண்டறிதலும் அளவிடுதலும் எளிது.	கண்டறிதலும் அளவிடுதலும் கடினம்.
2. அரை ஆயுட்காலம் குறைவாக இருப்பதால் விரைவில் அழியும்	நீண்ட ஆயுட்காலம் உடையன
3. பெரும்பாலான தனிமங்களுக்குக் கதிரியக்க ஐசோடோப்புகள் உண்டு	பெரும்பாலான தனிமங்களுக்கு எளிதில் பயன்படக்கூடிய ஐசோடோப்புகள் கிடைப்பதில்லை.
4. கையாள்பவர்களுக்குத் தீங்கு விளைவிக்கக் கூடியவை	தீங்கு விளைவிக்காது
5. தொடர்ச்சியான மாற்றங்கட்கு உள்ளாகும்	தொடர்ச்சியான மாற்றங்கட்கு உள்ளாகாது.

கதிரியக்க ஐசோடோப்புகள் பெரும்பாலும் β கதிர் உமிழிகள். மிகஅதிகமான ஆயுளையோ, மிகக் குறைந்த ஆயுளையோ உடைய ஐசோடோப்புகளைத் தடமறியப் பயன்படுத்த முடியாது. கதிரியக்கஐசோடோப்புகளின் இருப்பிடத்தைமின்காட்டி, கீகர்-முல்லர் கருவி அல்லது மிளிர்தல் எண்ணி மூலம் கண்டறியலாம்.

பயன்கள்

I வினைவழிமுறைகளை அறியப் பயன்படுத்துதல்

i) ஒளிச்சேர்க்கை

சூரிய ஒளியில் தாவரங்கள் CO_2, H_2O ஆகியவற்றை உட்கொண்டு சர்க்கரையையும், ஸ்டார்ச்சையும் தயாரித்து, O_2 வாயுவை வெளிவிடுகின்றன.

$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

வெளிவரும் ஆக்ஸிஜன், CO_2 வாயுவிலிருந்து வருகிறதா அல்லது நீரிலிருந்தது வருகிறதா என்று ஆராயப்படுகிறது. CO_2 வாயுவில் O^{18} ஐசோடோப் இணைக்கப்பட்டு நீருடன் வினைப்படுத்தப்படுகிறது. ($CO_2{}^{18}$) வெளிவரும் ஆக்ஸிஜன் O^{18} ஐசோடோப் அற்றதாக உள்ளது. எனவே வினையில் வெளிப்படும் ஆக்ஸிஜன் நீரிலிருந்து வெளிவிடப்பட்டது எனத் தெரிகிறது.

ii) எஸ்டர் நீராற்பகுப்பு

இவ்வினையின் வழிமுறையும் O^{18} ஐசோடோப் மூலம் ஆராயப்பட்டது. நீராற்பகுப்பிற்குப் பயன்படுத்தப்படும் நீரில் O^{18} இணைக்கப்படுகிறது. நீராற்பகுப்பின் விளை பொருளான ஆல்கஹாலில் O^{18} காணப்படவில்லை. இணைக்கப்பட்ட O^{18} முழுமையாக அமிலத்தில் காணப்பட்டது. எனவே, எஸ்டரிலுள்ள OR' தொகுதி நீரிலுள்ள -OH தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்பட்டது என்றறியப்படுகிறது.

$$R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - OR' + HO^{18}H \rightarrow R'OH + R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O^{18}H$$

எஸ்டர் ஆல்கஹால் அமிலம்

iii) கரைதிறனை அளத்தல்

தடமறி முறையில், சிறிதளவே கரையக்கூடிய உப்புகளின் கரைதிறனைத் துல்லியமாக நிர்ணயிக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, எடை தெரிந்த கதிரியக்க லெட்டை, எடை தெரிந்த கதிரியக்கமற்ற லெட்டுடன் கலந்து, கலவையை லெட்குரோமேட்டாக மாற்றவேண்டும்.

$$Pb^{*} + Pb \xrightarrow{(HNO_3)} Pb^{*}(NO_3)_2 + Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{K_2CrO_4} Pb^{*}CrO_4 + PbCrO_4$$

இதனுடைய பூரிதக் கரைசலிலிருந்து, குறிப்பிட்ட அளவு கரைசலை எடுத்து, ஆவியாக்கி, கிடைக்கக் கூடிய எச்சத்தில் கதிரியக்கத் தன்மை கணக்கிடப்படுகிறது. இதைக் கொண்டு லெட்குரோமேட்டின் கரைதிறனை அறியலாம்.

3. பரிமாற்ற இயற்பாடு (Exchange phenomenon)

மூலக்கூறுகட்கிடையே பரிமாற்றம் நடைபெறுவதை, கதிரியக்கமுள்ள லெட்குளோரைடு படிகங்களைக் கதிரியக்கமற்ற லெட்குளோரைடு பூரிதக் கரைசலினுள் வைத்து நிரூபிக்கலாம். பூரிதக் கரைசலைச் சில மணி நேரங்கள் கழித்து ஆராய்ந்தால், கரைசல் கதிரியக்கத் தன்மை பெற்றுக் காணப்படுகிறது.

கதிரியக்க Pb கொண்ட லெட் நைட்ரேட் கரைசலையும், கதிரியக்கமற்ற Pb கொண்ட லெட்குளோரைடு கரைசலையும் சேர்த்து ஆவியாக்கினால் கிடைக்கும், $PbCl_2$ படிவு கதிரியக்கம் பெற்றிருப்பதைக் காட்டுவதன்மூலம் அயனிகளிடையே பரிமாற்றம் நடைபெறுவதை நிரூபிக்கலாம்.

4. அமைப்பை நிர்ணயித்தல் (Structure elucidation)

தயோசல்பேட்டின் அமைப்பு தடமறிதல்மூலம் நிர்ணயிக்கப்பட்டுள்ளது. அடையாளமிடப்பட்ட சல்ஃபைட் அயனிகளுடன் சல்ஃபரைச் சூடேற்றினால் தயோசல்பேட் கிடைக்கும்.

$$S + S^*O_3^{2-} \rightarrow S^*_2O_3^{2-}$$

தயோசல்பேட்டை அமிலத்தால் சிதைவடையச் செய்தால், அடையாளமிடப்பட்ட சல்ஃபரின் பிணைப்புகள் கொஞ்சமும் மாறாதிருத்தலைக் காண்கிறோம்.

$$S + S^*_2O_3^{2-} \rightarrow S + S^*O_3^{2-}$$

எனவே, தயோசல்பேட்டிலுள்ள இரு சல்பர் அணுக்களும் ஒத்தவை அல்ல என அறியப்படுகிறது. இதன்மூலம் நிர்ணயிக்கப்படும் தயோசல்பேட் அயனியின் அமைப்பு $\left[\begin{array}{c} O \\ | \\ S=S^*=0 \\ | \\ O \end{array}\right]^{2-}$ ஆகும்.

5. பருமனறி பகுப்பில்

இயற்பிய அல்லது வேதி முறையில் அளந்து கணக்கிட முடியாதபடி மிகக் குறைந்த அடர்த்தியில் இருக்கும்படியான பொருளின் அளவைக் கூட ஐசோடோப்பு விளாவுதல் முறையில் (Isotopic dilution method) கணக்கிடலாம். கிளர்வுப் பகுப்பாய்வு (Activation Analysis) மூலமும் மிகக் குறைந்த அடர்த்தியுள்ள

பொருளை அளக்கலாம். கதிரியக்கத் தரம் பார்த்தல்களும் நிகழ்த்தப்படுகின்றன.

6. உலகத்தின் வயது

யுரேனியம், தோரியம் போன்ற கதிரியக்கத் தனிமங்கள் இயற்கையில் கிடைக்கின்றன. இவற்றின் சிதைவின் முடிவுத் தனிமம் லெட் அல்லது ஹீலியத்தின் ஐசோடோப்பாகும். எனவே, கதிரியக்கத் தனிமத்திற்கும், முடிவுத் தனிமத்திற்கும் இடையிலான அளவு விகிதத்தைக் கண்டறிந்தால் தாய்த் தனிமத்தின் வயதைக் கணக்கிடலாம். தாய்த்தனிமங்களின் சில ஐசோடோப்புகளின் அரை ஆயுட்காலங்களும், உலகின் உத்தேசய வயதும் வருமாறு.

ஐசோடோப்	அரை ஆயுட் காலம்
Th_{90}^{238}	13000 மில்லியன் ஆண்டுகள்
U_{92}^{238}	4500 மில்லியன் ஆண்டுகள்
U_{92}^{235}	707 மில்லியன் ஆண்டுகள்

பூமியின் வயது 2000 - 3000 மில்லியன் ஆண்டுகள்.

சில சேர்மங்களைக் கண்டுபிடித்தல்

Bi, Pb ஆகியவற்றின் ஹைடிரைடுகள் தயாரிக்கப்படக் கூடியன எனத் தடமறிதல் மூலம் அறியப்பட்டது. கதிரியக்க பிஸ்மத்தால் பூச்சு செய்யப்பட்ட Mg, நீர்த்த அமிலங்களுடன் வினைபுரியும்போது, வெளி வந்த வாயு, கதிரியக்கம் பெற்றிருந்தது. இது தூய H_2 வாயுவாக இருக்க முடியாது. எனவே கதிரியக்க Bi அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து வெளியிட்ட BiH_3 அதில் இருத்தல் வேண்டும்.

$$3\,Mg + 6\,HCl \rightarrow 3\,MgCl_2 + 6\,[H] \uparrow$$

$$2\,Bi^* + 6\,[H] \rightarrow 2\,Bi^*H_3$$

8. கதிரியக்கக் கார்பன் மூலம் ஆயுட் கணிப்பு (Radio Carbon dating)

வளி மண்டலத்திலுள்ள கார்பன் டையாக்சைடில் C^{12} ஐசோடோப்புடன் சிறிதளவு C^{14} ஐசோடோப்பும் கலந்துள்ளது. இதனைத் தாவரங்கள் உட்கொள்ளுகின்றன. எவ்வளவுக்கெவ்வளவு கதிரியக்கக் கார்பன் தாவரத்தினுள் சேமிக்கப்படுகிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு அது சிதைந்து கொண்டே இருக்கும். C^{14} ஐசோடோப்பின் அரை ஆயுட்காலம் 5570 ஆண்டுகளாகும். எனவே விலங்குகளிலும் தாவரங்களிலும் C^{14} ஒரு நிலையான அளவில் இருக்கும். ஆனால் தாவரங்கள் அல்லது விலங்குகள் இறந்ததும், C^{14} உட்கொள்ளல் நின்று விடும். ஆனால் ஏற்கனவே சேகரிக்கப்பட்ட கதிரியக்கக் கார்பன் சிறிது சிறிதாகச் சிதையும். இதன் கதிரியக்கத்தை அளப்பதன் மூலம் இறந்த பொருளின் ஆயுளைக் கணிக்கலாம்.

C^{14} தோற்றம் - $N^{14}_7 + n^1_0 \rightarrow C^{14}_6 + H^1_1$

C^{14} சிதைவு - $C^{14}_6 \rightarrow N^{14}_7 + e^0_{-1}$

$$t = \frac{2.303}{\lambda} \log \frac{No}{N}$$

ஆனால் $\lambda = 0.693 / t_{1/2}$

எனவே, $$t = \frac{2.303 \times t_{1/2}}{0.693} \log \frac{No}{N}$$

t - பொருளின் வயது

$t_{1/2}$ - C^{14} ஐசோடோப்பின் அரை ஆயுட் காலம்

N_0 பொருள் உயிர்த்திருந்த போது C^{14} / C^{12} விகிதம்

N அழியும் பொருளில் C^{14} / C^{12} விகிதம்.

உயிர்த்திருந்த காலத்திலும், இறந்த பின்னும் பொருளிலுள்ள C-14 ஐசோடோப்பின் அளவு அறியப்பட்டால்,

$$t = \frac{2.303 \times t_{1/2}}{0.693} \log \frac{\text{உயிருள்ள பொருளில் C-14 அளவு}}{\text{இறந்த பொருளில் C-14 அளவு}}$$

திறனூட்டல் ஆய்வு அல்லது கிளர்வுப் பகுப்பாய்வு (Activation Analysis)

இந்த அளவறிப் பகுப்பாய்வு, மிகக் குறைந்த அளவிலிருந்த போதிலும், பொருட்களைத் துல்லியமாக அளவிடும் முறையாகும். இப்பகுப்பாய்வு இரு வழிகளில் நிகழ்த்தப்படலாம்.

அ. தனி முறை

நியூட்ரான் போன்ற எறிதுகளால் தாக்கி, ஆய்வுக்குரிய பொருளின் நிலையான ஐசோடோப்புகள் கதிரியக்க ஐசோடோப்புகளாக மாற்றப்படுகின்றன. தேவையான வேதிப் பிரிகைகளை நிகழ்த்தி, கதிரியக்க அளவு மிளிர்தல் எண்ணி மூலம் அளக்கப்படுகிறது.

நியூட்ரான் தாக்குதலால் தனிமம் அடைந்த செயல் திறன்

$$A = N \phi \sigma \left(1 - e^{-0.693/t \times t_{1/2}}\right) \ldots\ldots (1)$$

N – கதிரியக்க ஐசோடோப்பாக மாறக்கூடிய அணுக்கள்.

ϕ – தாக்கும் துகளின் பாய்வு (flux) துகள்கள் / செமீ^{2}/விநாடி

σ – செயல்திறன் குறுக்கு வெட்டுப்பரப்பு - செமீ^{2}.

t - கதிர் வீச்சிற்குள்ளாக்கப்பட்ட நேரம்.

$t_{½}$ - கதிரியக்கம் பெற்ற ஐசோடோப்பின் அரை ஆயுட்காலம்.

கதிரியக்கம் அடைந்த பொருளின் எடை

$$w = \frac{N \times M}{6.023 \times 10^{23}}$$ M - வேதி அணு எடை

$$N = \frac{w \times 6.023 \times 10^{23}}{M} \quad \ldots\ldots (2)$$

(1) சமன்பாட்டில், N மதிப்பைப் பிரதியிட்டால்,

$$A = \frac{w \times 6.023 \times 10^{23}}{M} \times \phi \times \sigma \left(1 - e^{-0.693/t \times t_{½}}\right)$$

$$w = \frac{A \times M}{6.023 \times 10^{23} \times \phi \sigma \left(1 - e^{-0.693/t \times t_{½}}\right)}$$

M, A, ϕ, σ, $t_{½}$, t ஆகியவை அறியப்படின் w கணக்கிடப்படும்.

σ, ϕ, A போன்றவற்றை அளப்பதில் உள்ள இடரையும், அவற்றின் மதிப்பிலுள்ள துல்லியமின்மையையும் ஆராய்ந்தால், தனி முறை அத்துணை சிறப்பானதல்ல என முடிவு கூறலாம்.

ஆ. ஒப்பீட்டு முறை

ஒரு நியமப் பொருளையும், ஆய்வுக்குரிய பொருளையும் ஒத்த சூழ்நிலைகளில் கதிரியக்கம் பெறச் செய்து, அவற்றின் கதிரியக்கங்கள் ஒத்த சூழ்நிலைகளில் அளக்கப்படுகின்றன.

$$\frac{\text{ஆய்வுக்குரிய கதிரியக்கத் தனிமத்தின் எடை}}{\text{நியம கதிரியக்கத் தனிமத்தின் எடை}} = \frac{\text{ஆய்வுக்குரிய தனிமத்தின் கதிரியக்கம்}}{\text{நியமப் பொருளின் கதிரியக்கம்}}$$

எஃகிலுள்ள கார்பனை $C^{12}(d,n)N^{13}$ மாற்றத்திற்குள்ளாக்கி, அதன் அளவைக் கணக்கிட இம்முறை உதவுகிறது. 10^{-12} கி. அளவிற்குக் குறைந்த எடைகளைக் கூட இதன் மூலம் அளவிட இயலும்.

சிறப்புகள்

1. பொருள் அழிவடையாமல் பகுப்பாய்வு செய்யப்படுகிறது.

2. மிகக் குறைந்த எடைகளை அளக்கலாம்.

வரையறைகள்

1. உண்டாக்கப்பட்ட கதிரியக்கத் தனிமத்தின் ஆயுட்காலம் மிகவும் குறைந்ததெனில், அதன் செயல்திறனை அளத்தலரிது.

2. அணு உலைகளில் இவை எறிதுகளால் தாக்கப்படுகின்றன; ஆதலால் அதிக வெப்பநிலையைத் தாங்க வல்லனவாக இருத்தல் வேண்டும்.

3. எறிதுகளால் தாக்கப்படும்போது, பொருட் சிதைவோ, அமைப்பு மாற்றமோ ஏற்படாதிருக்க வேண்டும்.

4. நியூட்ரானை உறிஞ்சும் திறனுடைய பொருளாய் இருத்தல் வேண்டும்.

பயன்கள்

1. அணு உலைகளை நிறுவப் பயன்படும் பொருட்களின் தூய்மையை அளக்கப் பயன்படும்.

2. டிரான்ஸிஸ்டர் தயாரிக்கப் பயன்படும் சிலிக்கான், ஜெர்மானியம் போன்ற தனிமங்களின் தூய்மையை அளவிடலாம்.

3. எஃகிலுள்ள மாசான ஆக்ஸிஜனை அளவிடலாம்.

4. Zn, Cu, Mn, Co போன்ற நுண்ணளவுத் தனிமங்கள் விலங்குகள், தாவரங்கள் ஆகியவற்றின் வாழ்வில் பயன்படுகின்றன. இவற்றின் அளவை நிர்ணயிக்கலாம்.

5. நுண்ணளவுகளைக் கணக்கிட்டு ஆயுட் கணிப்பு செய்யலாம்.

6. நிலவின் மேற்பரப்பிலுள்ள நுண்ணளவுத் தனிமங்கள் அளவிடப்பட்டுள்ளன.

7. மனித உரோமத்தில் தேங்கிய நுண்ணளவுத் தனிமங்களை அளவிடலாம்.

யுரேனியம் கடந்த தனிமங்கள் (Trans Uranium elements)

யுரேனியத்தை (அணு எண் 92) விட அதிக அணு எண்களைக் கொண்ட அணுக்களைக் கதிரியக்கச் செயல்கள் மூலம் தயாரிக்கலாம். 93 முதல் 105 வரையிலான அணு எண்களைக் கொண்ட 13 தனிமங்கள் இவ்வாறு தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன. இவற்றை யுரேனியம் கடந்த தனிமங்கள் எனலாம்.

1. நெப்டூனியம் (Z = 93) Np. $U^{238}_{92} + n^{1}_{0} \rightarrow U^{238}_{92} + \gamma$

$\downarrow$

$Np^{239}_{93} + e^{0}_{-1}$

2. புளூட்டோனியம் (Z = 94) Pu. $Np^{239}_{93} \rightarrow Pu^{239}_{94} + e^{0}_{-1}$

3. அமெரிசியம் (Z = 95) Am. $U^{238}_{92} + He^{4}_{2} \rightarrow Pu^{141}_{94} + n^{1}_{0}$

$\downarrow$

$Am^{241}_{95} + e^{0}_{-1}$

4. கியூரியம் (Z = 96) Cm. $Pu^{239}_{94} + He^{4}_{2} \rightarrow Cm^{242}_{96} + n^{1}_{0}$

5. பெர்க்கிலியம் (Z = 97) Bk. $Am^{241}_{95} + He^{4}_{2} \rightarrow Bk^{243}_{97} + 2\,n^{1}_{0}$

6. கலிபோர்னியம் (Z = 98) Cf. $Cm^{242}_{96} + He^{4}_{2} \rightarrow Cf^{244}_{98} + 2\,n^{1}_{0}$

7. ஐன்ஸ்டீனியம் (Z = 99) Es. $U^{239}_{92} + N^{14}_{7} \rightarrow Es^{247}_{99} + 6\,n^{1}_{0}$

8. ஃபெர்மியம் (Z = 100) Fm. $U^{238}_{92} + O^{16}_{8} \rightarrow Fm^{250}_{100} + 4\,n^{1}_{0}$

9. மெண்டலீவியம் (Z = 101) Md. $Es^{253}_{99} + He^{4}_{2} \rightarrow Md^{256}_{101} + n^{1}_{0}$

10. நொபீலியம் (Z = 102) No. $Cm^{246}_{96} + C^{12}_{6} \rightarrow No^{252}_{102} + 6\,n^{1}_{0}$

11. லாரென்சியம் (Z = 103) Lw. $Cf^{251}_{98} + B^{10}_{5} \rightarrow Lw^{257}_{103} + 4\,n^{1}_{0}$

12. டியூப்னியம் (Z = 104)

13. ஜோலியட்டியம் (Z = 105)

மாதிரிக் கணக்குகள்

I. தொகுதி இடப்பெயர்ச்சி விதி

1. கீழ்க்கண்ட உட்கரு வினையின் போது உமிழப்படும் α, மற்றும் β துகள்களின் எண்ணிக்கையைக் கணக்கிடுக.

$$U_{92}^{238} \rightarrow Pb_{82}^{206}$$

α – துகள்களின் எண்ணிக்கை X எனவும்

β – துகள்களின் எண்ணிக்கை Y எனவும் கொண்டால்,

$$U_{92}^{238} \rightarrow Pb_{82}^{206} + X\ He_2^4 + Y\ e_{-1}^0$$

சமன்பாட்டின் இருபுறத்திலும் நிறைகள் சமமானவை எனவே,

$$238 = 206 + 4X + O \times Y.$$
$$= 206 + 4X$$
$$4X = 238 - 206 = 32$$
$$\therefore X = 8.$$

சமன்பாட்டின் இருபுறத்திலும் மின்னேற்றங்களை (அணு எண்) சமப்படுத்தினால்,

$$92 = 82 + 2X - Y.$$
$$= 82 + 16 - Y$$
$$Y = 98 - 92$$
$$= 6.$$

வினையின்போது 8 α – துகள்களும், 6 β – துகள்களும் வெளியிடப்படுகின்றன.

2. U^{238}_{92} ஐசோடோப் சிதைவடையும்போது 8α – துகள்களையும், 6β –துகள்களையும் வெளிவிடுகின்றது. முடிவுத் தனிமத்தின் அணு நிறையும் அணு எண்ணும் யாவை?

ஒரு α – துகளை ஐசோடோப் இழக்கும் போது அதன் நிறையில் 4 அலகும் அணு எண்ணில் 2 அலகும் குறைகின்றன. எனவே U^{238}_{92} ஐசோடோப் 8α – துகள்களை இழந்தால் கிடைக்கும் விளைபொருள் X எனில்,

$$U^{238}_{92} \xrightarrow{-8He^4_2} (X^{238-(8\times4)}_{92-(8\times2)})^{206}_{76}$$

ஒவ்வொரு β – துகளை இழக்கும்போதும் ஐசோடோப்பின் நிறையில் மாற்றமேற்படாது; ஆனால் அணு எண்ணில் ஓரலகு அதிகரிக்கும். எனவே, ஆறு β துகள்கள் வெளிப்பட்டபின் கிடைக்கும் வினையின் முடிவுத் தனிமம் Y எனில்,

$$X^{206}_{76} \xrightarrow{-6e^0_{-1}} (Y^{206-0}_{76-(6\times-1)}) \text{ அதாவது } Y^{206}_{82}$$

முடிவுத் தனிமத்தின் அணு எண் 82; அணு நிறை 206.

3. அணு எண் – 84ம் நிறை 218-ம் கொண்டரேடியம் -A என்ற தனிமம் தனிம அட்டவணையில் ஆறாம் தொகுதியில் உள்ளது. இத்தனிமம் ஒரு α – துகள் உமிழி; இதன் மூலம் கிடைக்கும் விளைபொருள் ஒரு β – உமிழி. இரண்டு விளைபொருட்களின் அணு எண்கள், அணுநிறைகள் ஆகியவற்றையும், அவை தனிம அட்டவணையில் இடம் பெறும் தொகுதிகளையும் நிர்ணயிக்கவும்.

$$Ra\text{-}A^{218}_{84} \xrightarrow{-He^4_2} Ra\text{-}B \xrightarrow{-e^0_{-1}} Ra\text{-}C$$

நிறை	218	214	214
அணு எண்	84	82	82 - (-1) = 83
தொகுதி	VI	IV	V

II. அரை ஆயுட்காலம்; கதிரியக்கச் சிதைவு

1. U^{238} ஐசோடோப்பின் சிதைவு மாறிலி 1.54×10^{-10} ஆண்டு$^{-1}$ யுரேனியத்தின் அரை ஆயுட் காலத்தையும் சராசரி ஆயுட்காலத்தையும் கணக்கிடுக.

அரை ஆயுட்காலம் $t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{\lambda} = \frac{0.693}{1.54 \times 10^{-10}} = 4.5 \times 10^{9}$ ஆண்டுகள்

சராசரி ஆயுட்காலம் $T = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{1.54 \times 10^{-10}} = 6.4935 \times 10^{9}$ ஆண்டுகள்

2. Br^{82} ஐசோடோப்பின் அரை ஆயுட்காலம் 34 மணி நேரங்கள். அதனுடைய கதிரியக்கத் திறன் ஆரம்பத்திலிருந்ததை விடப் பத்தில் ஒரு மடங்காக ஆவதற்கு எத்தனை காலமாகும்?

சிதைவு மாறிலி $\lambda = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$

$= \frac{0.693}{34}$

$= 0.0204$ மணி நேரம்$^{-1}$

கதிரியக்கச் சிதைவுச் சமன்பாடு.

$$\lambda = \frac{2.303}{t} \log \frac{N_o}{N}$$

$N_o = 1$ $\quad N = 0.1.$

$$0.0204 = \frac{2.303}{t} \log \frac{1}{0.1}$$

$$t = \frac{2.303}{0.0204} \log \frac{1}{0.1}$$

= 113 மணி நேரங்கள்.

3. ஒரு கதிரியக்கத் தனிமம் உள்ள இடத்தில், ஒரு குறிப்பிட்ட நேரத்தில் மின் திறன் 58.41 அலகுகள்; 20 மணி நேரங்கள் கடந்த பின், அதே இடத்தில் மின்திறன் 13.36 அலகுகள். அத்தனிமத்தின் சிதைவு மாறிலிகளைக் கணக்கிடுக.

மின்திறன் என்பது தனிமத்தின் கதிர் வீச்சால் ஏற்படுவது. அதன் மதிப்பு அந்தந்த நேரத்திலுள்ள தனிமத்தின் அளவிற்கு நேர் விகிதத்திலிருக்கும்.

$N_o \alpha 58.41$; $N_t \alpha 13.36$.

$$\lambda = \frac{2.303}{t} \log \frac{N_o}{N_t}$$

$$= \frac{2.303}{20} \log \frac{58.41}{13.36}$$

$$= 7.378 \times 10^{-2} \text{ மணிநேரம்}^{-1}.$$

4. Rn^{222} ஐசோடோப்பின் அரை ஆயுட்காலம் 3.83 நாட்கள். 20 நாட்கள்முடிவுறும்போதுசிதைவடையாமல்எஞ்சும்பொருளின்பின்னம் யாது?

$$\text{சிதைவு மாறிலி } \lambda = \frac{0.693}{t_{1/2}}$$

$$= \frac{0.693}{3.83}$$

$$= 0.1809 \text{ நாள்}^{-1}.$$

$$\lambda = \frac{2.303}{t} \log \frac{N_0}{N}$$

$$0.1809 = \frac{2.303}{20} \log \frac{N_0}{N}$$

$$\log \frac{N_0}{N} = \frac{20 \times 0.1809}{2.303} = 1.571$$

$$\% \frac{N_0}{N} = 37.24$$

சிதைவடையாமல் எஞ்சிய பொருளின் பின்னம்

$$\frac{N}{N_o} = \frac{1}{37.24} = 0.02685$$

5. ஒரு மி.கிராம் Ra^{226} ஐசோடோப்பின் அரை ஆயுட்காலம் 1620 ஆண்டுகள். அதன் சிதைவு வேக வீதத்தைக் கணக்கிடுக (அவோகாட்ரோ எண் : 6.023×10^{23}).

$$\text{சிதைவு மாறிலி } \lambda = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{1620} = 4.277 \times 10^{-4} \text{ ஆண்டு}^{-1}$$

226 கிராம் ரேடியத்தில் உள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கை 6.023×10^{23}.

∴ 10^{-3} கிராம் (1 மி. கிராம்) ரேடியத்திலுள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கை

$$= \frac{6.023 \times 10^{23} \times 10^{-3}}{226}$$

$$= 2.665 \times 10^{18} \text{ அணுக்கள்}$$

சிதைவு வேகம் $-\frac{dn}{dt} = \lambda n$

$$= 4.277 \times 10^{-4} \times 2.665 \times 10^{8}$$
$$= 1.14 \times 10^{15} \text{ அணுக்கள்/ஆண்டு}$$

6. ஒரு கதிரியக்க ஐசோடோப் 68 நிமிடங்களில், கால்பகுதி மட்டுமே எஞ்சும்படியாகச் சிதைவடைகிறது. அதன் சிதைவு மாறிலியையும் அரை ஆயுட்காலத்தையும் கணக்கிடுக.

$$\lambda = \frac{2.303}{t} \log \frac{N_0}{N}$$

t = 68 நிமிடங்கள் $N_0 = 1$, $N = \frac{1}{4}$

$$\therefore \lambda = \frac{2.303}{68} \log \frac{1}{\frac{1}{4}} = \frac{2.303}{68} \log 4$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda} = \frac{0.693}{0.0204}$$

= 34 நிமிடங்கள்

7. ஒரு கிராம் Mo^{99}, β கதிர்வீச்சின் மூலம் 200 மணிநேரங்களில் 0.125 கிராமாகச் சிதைவடைகிறது. 0.01 கிராம் மட்டுமே மீதமிருக்கும்படியாகச் சிதைவடைய மேலும் எத்தனை காலமாகும்?

$$\lambda = \frac{2.303}{t} \log \frac{N_0}{N}$$

t = 200 hrs. N_0 = 1 கி. N = 0.125 கி.

$$\lambda = \frac{2.303}{200} \log \frac{1}{0.125}$$

$$= 0.0104\ hr^{-1}$$

0 . 01 கி: மட்டுமே மீதமிருக்கும்படியாகச் சிதைவடைய மேலும் தேவையான நேரம் t ; N_o = 0.125 கி; N = 0.01 கி.

$$\lambda = \frac{2.303}{t} \log \frac{N_o}{N}$$

$$t = \frac{2.303}{0.0104} \log \frac{0.125}{0.01}$$

= 242 . 9 மணி நேரங்கள்.

III. ஆயுட் கணிப்பு

1. ஒரு யுரேனியத் தாதுப் பொருளில் 0 . 285கி. Pb^{206} ஐசோடோப்பும் 1 . 682கி. U^{238} ஐசோடோப்பும் இருப்பதாக ஆய்வுகள் மூலம் அறியப்பட்டது. U^{238} ஐசோடோப்பின் அரை ஆயுட்காலம் 4.5×10^9 ஆண்டுகள். U^{238} சிதைவின் மூலமாக மட்டுமே Pb^{206} பெறப்பட்டதெனில், தாதுப்பொருளின் வயது என்ன?

சிதைவு மாறிலி $\lambda = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{4.5 \times 10^9} = 1.54 \times 10^{-10}$ ஆண்டு$^{-1}$

206 கி லெட்டைத் தரும் யுரேனியத்தின் எடை 238 கி.

∴ 0 . 285 கி லெட்டைத் தரும் யுரேனியத்தின் எடை $= \frac{238}{206} \times 0.285$

= 0.329 கி.

யுரேனியத்தின் ஆதி அளவு = 0.329 + 1.682

= 2.011 கி.

$$\text{சிதைவு மாறிலி } \lambda = \frac{2.303}{t} \log \frac{N_0}{N}$$

$\lambda = 1.54 \times 10^{-10}$ ஆண்டு$^{-1}$. $N_0 = 2.011$. $N = 1.682$. $t = ?$

$$t = \frac{2.303}{1.54 \times 10^{-10}} \log \frac{2.011}{1.682}$$

$= 1.162 \times 10^9$ ஆண்டுகள்.

2. ஒரு மரக்கட்டையிலுள்ள C - 14 அளவு அது உயிர்த்திருந்த போது இருந்ததில் ¼ பங்காகும். மரக்கட்டையின் வயதைக் கணக்கிடுக. ($t_{0.5}$ - 5770 ஆண்டுகள்)

$$\lambda = \frac{0.693}{t_{½}} = \frac{0.693}{5770} \text{ ஆண்டு}^{-1}$$

$$\text{ஆனால் } \lambda = \frac{2.303}{t} \log \frac{N_0}{N}$$

$$\lambda \text{ சிதைவு மாறிலி} = \frac{0.693}{5770} \quad t\text{-மரக்கட்டையின் வயது.}$$

$N_0 = 1$; $N = ¼$

$$t = \frac{2.303 \times 5770}{0.693} \log \frac{1}{1/4}$$

= 11540 ஆண்டுகள்.

IV. கதிரியக்கச் சமநிலை

1. கதிரியக்கச் சமநிலை நிலவும்போது A, B எனும் இரு கதிரியக்கத் தனிமங்களின் அணுக்களின் விகிதம் $3.1 \times 10^9 : 1$ ஆகும். Aயின் அரை ஆயுட்காலம் 2×10^{10} ஆண்டுகளெனில், Bயின் அரை ஆயுட்காலம் யாது?

கதிரியக்கச் சமநிலையில் $\frac{N_A}{N_B} = \frac{T_A}{T_B}$

$$\therefore T_B = T_A \times \frac{N_B}{N_A}$$

$$T_A = 2 \times 10^{10}$$

$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{1}{3.1 \times 10^9}$$

$$\therefore T_B = 2 \times 10^{10} \times \frac{1}{3.1 \times 10^9} = 6.45 \text{ ஆண்டுகள்.}$$

வினாக்கள்

1. (அ) அயனிக்கலம் (ஆ) கீகர் - முல்லர் எண்ணி (இ) வில்சன் முகிற்கலன் ஆகியவை செயல்படும் விதங்களை விளக்குக.

2. மிளிர்தல் எண்ணியை விவரிக்கவும்.

3. இடப்பெயர்ச்சி விதி யாது? ஐசோடோப்புகளும் ஐசோபார்களும் உண்டாவதை விளக்குக.

4. சிதைவு மாறிலி, அரை ஆயுட் காலம், சராசரி ஆயுட் காலம் ஆகியவற்றின் வரைவிலக்கணம் கூறுக. இவற்றிடையே உள்ள தொடர்பு என்ன?

5. கதிரியக்கச் சிதைவு முதல் வகை வினை என்பதை நிரூபிக்கவும்.

6. குறிப்பு வரைக:
   அ. கதிரியக்கச் சமநிலை
   ஆ. கதிரியக்க வரிசைகள்
   இ. கூட்டுக் கரு
   ஈ. K - எலெக்ட்ரான் உட்கவர்தல்
   உ. உட்சார்ந்த மாற்றம்
   ஊ. அணுக்கரு ஐசோமெரிசம்

7. செயற்கைத் தனிம மாற்றம் என்றால் என்ன? வெவ்வேறு எறிதுகள்களை இதற்குப்பயன்படுத்துவது குறித்து எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்குக. பிற எறிதுகள்களை விட நியூட்ரான் உகந்தது என்பதற்குக் காரணம் கூறுக.

8. அணுக்கருப்பிளவிற்கும் அணுக்கரு இணைப்பிற்குமிடையே உள்ள வேறுபாடுகள் யாவை?

9. அணுக்கருப் பிளவின் அடிப்படைத் தத்துவம் யாது? இவ்வினையில் வெளிப்படும் பேராற்றலின் மூலம் யாது? அதனைப் பயன்படுத்தும் முறைகள் யாவை?

10. சூரிய ஆற்றலின் தோற்றுவாய் என்ன?

11. துகள் முடுக்கிகள் என்றால் என்ன? சைக்ளோட்ரான், நேரியல் துகள் முடுக்கி ஆகியவற்றை விவரிக்க.

12. எலெக்ட்ரானை முடுக்கும் கருவிகள் யாவை?

13. ஐசோடோப்புகளைக் கண்டறிய
(i) ஆஸ்டன் நிறை நிரல் வரையி
(ii) டெம்ப்ஸ்டர் நிறை நிரல் வரையி
ஆகியவை எவ்வாறு பயன்படுகின்றன?

14. ஐசோடோப்புகளைப் பிரித்தெடுக்கும் பல்வேறு முறைகளை விவரிக்க.

15. கதிரியக்கத்தின் பயன்கள் பற்றி ஒரு கட்டுரை வரைக.

16. வினை வழிமுறைகளை அறிய தடமறி தனிமங்கள் எவ்வாறு பயன்படுகின்றன?

17. குறிப்பு வரைக.
(i) திறனூட்டல் பகுப்பாய்வு (Activation Analysis)
(ii) கதிரியக்கக் கார்பன் மூலம் ஆயுட்கணிப்பு

கணக்குகள்

1. கதிரியக்க ஆக்டினியம் (அணு எண் 89; நிறை எண் 227) சிதைவடைந்து லெட்டாக (அணு எண் 82; நிறை எண் 207) மாறுகிறது. சிதைவடையும் போது வெளியிடப்படும் α - மற்றும் β - துகள்களின் எண்ணிக்கை என்ன?

(விடை : α - துகள்கள் - 5; β - துகள்கள் - 3)

2. ஒரு கதிரியக்கத் தனிமத்தின் அரை ஆயுட்காலம் 1×10^{-6} விநாடிகள் அத்தனிமம் 90% அளவிற்குச் சிதைவடைய எவ்வளவு காலமாகும்?

(விடை : 3.323×10^{-6} விநாடிகள்)

3. ஓரணு ரேடியத்திற்கு 2.8×10^{6} அணுக்கள் யுரேனியம் என்ற விகிதத்தில் கதிரியக்கச் சமநிலையில் ரேடியமும் யுரேனியமும் இருக்கும் போது, ரேடியத்தின் அரை ஆயுட்காலம் 1620 ஆண்டுகளெனில், யுரேனியத்தின் அரை ஆயுட்காலத்தையும் சிதைவு மாறிலியையும் கணக்கிடுக.

(விடை : $t_{½} = 4.536 \times 10^{9}$ ஆண்டுகள்
$\lambda = 1.528 \times 10^{-10}$ ஆண்டு$^{-1}$)

4. ஒரு கதிரியக்கத் தனிமம் 121.1 ஆண்டுகளில் 95% கதிரியக்கத்தை இழக்கிறது. அதன் (i) சிதைவு மாறிலி (ii) அரை ஆயுட்காலம் (iii) சராசரி ஆயுட்காலம் ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

(விடை : $\lambda = 2.474 \times 10^{-2}$ ஆண்டு$^{-1}$
$t_{½} = 28$ ஆண்டுகள்
$1/\lambda = 40.42$ ஆண்டுகள்)

5. கதிரியக்க சோடியத்தின் அரை ஆயுட்காலம் 53,300 விநாடிகள். ஆரம்ப அளவிலிருந்து கதிரியக்கம் பத்தில் ஒரு பங்காக வேண்டுமாயின் எவ்வளவு காலமாகும்?
(விடை : 17 7000 விநாடிகள் ≡ 49 மணி 10 மணித்துளிகள் ≡ 2.039 நாட்கள்)

6. கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகளில் A, B, C, D ஆகியவற்றைக் கண்டுபிடிக்கவும்.

(i) $Cl^{35}_{17} + n^{1}_{0} \rightarrow A + S^{35}_{16}$ (விடை : $A - H^{1}_{1}$)

(ii) $K^{39}_{19} + B \rightarrow Ar^{36}_{18} + He^{4}_{2}$ (விடை : $B - H^{1}_{1}$)

(iii) $Na^{23}_{11} + H^{2}_{1} \rightarrow C + H^{1}_{1}$ (விடை : C - Na^{24}_{11})

(iv) $Fe^{58}_{26} + H^{2}_{1} \rightarrow Fe^{59}_{26} + D$ (விடை : D - H^{1}_{1})

7. ஒரு மரக்கட்டையிலுள்ள C^{14}_{6} ஐசோடோப்பின் அளவு, அது உயிர்த்திருந்த பொழுதில் இருந்த அளவில் 1/6 உள்ளது. அதன் வயது என்ன? C^{14} ஐசோடோப்பின் அரை ஆயுட்காலம் = 5577 ஆண்டுகள்.

(விடை : 14222.8 ஆண்டுகள்)

8. ஒரு மரக்கட்டையின் C^{14}/C^{12} விகிதம், அது உயிர்த்திருந்தபோது இருந்த அளவில் 0 . 7 மடங்கு உள்ளது. அதன் வயது என்ன? அரை ஆயுட்காலம் 5760 ஆண்டுகள்.

(விடை : 2970 ஆண்டுகள்)

9. ஒரு மரக்கட்டையில் C^{14} / C^{12} விகிதம் வளிமண்டலத்தில் உள்ளதில் 13% உள்ளது. C^{14} ஐசோடோப்பின் அரை ஆயுட்காலம் = 5580 ஆண்டுகள். கட்டையின் வயது என்ன?

(விடை : 16430 ஆண்டுகள்)

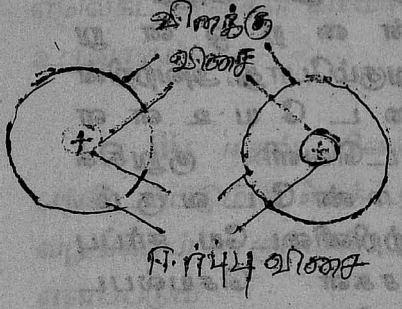
திருமதி. சுதா சௌந்தீரபாண்டியன்

5. வேதிப் பிணைப்பு - I
(Chemical Bonding - I)

மந்த வாயுக்களின் அணுக்களைத் தவிர, மற்ற அணுக்கள் எல்லாம் இயற்கையில் ஒன்றுடன் ஒன்று இணைந்து மூலக்கூறு நிலையிலேயே உள்ளன. அணுக்கள் ஒன்றையொன்று பற்றிக் கொண்டு நிலையான மூலக்கூறைத் தரும் பொருட்டு அவற்றினிடையே நிலவும் ஈர்ப்பு விசையே வேதிப்பினைப்பு எனப்படும்.

வேதிப்பிணைப்பு ஏற்படக் காரணம்

1. இரு அணுக்கள் ஒன்றையொன்று அணுகும்போது, அவற்றினிடையே ஈர்ப்பு விசைகளும், விலக்குவிசைகளும் ஏற்படும். ஈர்ப்பு விசைகள் மேலோங்கி இருந்தால், அணுக்களிடையே வேதிப்பிணைப்பு ஏற்படும். மாறாக விலக்கு விசைகள் மேலோங்கி இருந்தால் வேதிப்பிணைப்பு ஏற்படாது.



2. லூயி, கோசல், லாங்மூர் ஆகியோர் எண்ம விதியின் (Octet rule) அடிப்படையில் வேதிப்பிணைப்பு ஏற்படும் காரணத்தை விளக்கினர்.

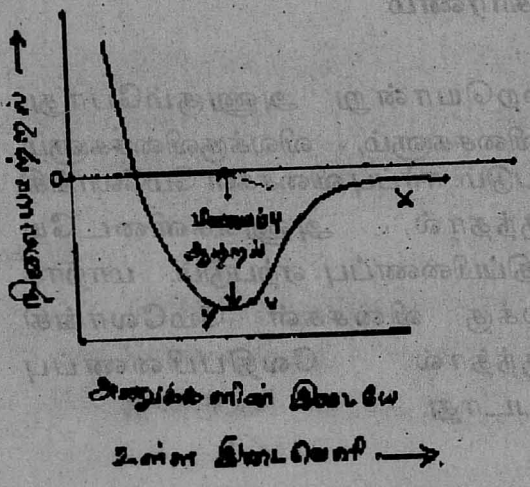
இவ்விதியின்படி,

i) மந்த வாயுக்களின் அணுக்களின் வெளிக்கூட்டில் எட்டு எலெக்ட்ரான்கள் (ஹீலியத்தில் மட்டும் 2 எலெக்ட்ரான்கள்) இருப்பது அவற்றின் நிலைப்புத் தன்மைக்குக் காரணமாகும். எனவே அவை வேதிப்பிணைப்பில் ஈடுபடுவதில்லை.

ii) பிற தனிமங்களின் அணுக்கள், தாமும் தம் அணுக்களின் வெளிக்கூட்டில் எட்டு எலெக்ட்ரான்களைப் பெறும் பொருட்டு, வேதிவினையில் ஈடுபடுகின்றன.

iii) ஓர் அணுவின் வெளிக்கூட்டிலுள்ள எலெக்ட்ரான் மற்றோர் அணுவின் வெளிக்கூட்டிற்கு இடம்பெயர்தல்; இரு அணுக்களும் தம்மிடையே சமமான எண்ணிக்கையில் எலெக்ட்ரான்களைப் பகிர்ந்து கொள்ளுதல் போன்ற செயல்களின் மூலம் வேதிப் பிணைப்பு ஏற்படுகிறது.

3. அணுக்கள் இணைந்து வேதிப்பிணைப்பு ஏற்படும்போது, அவற்றின் மொத்த நிலையாற்றல் குறைகிறது. எனவே, நிலைப்புத்தன்மை அதிகரிக்கிறது. அணுக்கள் அளவிடவியலா இடைவெளிக்கப்பால் இருந்தனவெனில், அவற்றினிடையே ஈர்ப்பு விசைகள் இருக்க இயலாது. இந்நிலை X என்ற புள்ளியால் குறிக்கப் பட்டுள்ளது. அணுக்கள் ஒன்றை ஒன்று அணுகும்போது, அவற்றின் இடையே உள்ள இடைவெளி குறுகிக் கொண்டே வரும். அவற்றினிடையே ஈர்ப்பு விசைகள் செயல்பட ஆரம்பிக்கும். அவ்வமயம் ஆற்றல் குறையும் என்பது வளைகோடு கீழ்நோக்கி இறங்குவதன் மூலம் காட்டப்படுகிறது. Y என்ற புள்ளியில் ஆற்றல் குறைந்த பட்ச மதிப்பை எட்டியபின், வளைகோடு மேல் நோக்கி எழும்புகிறது; அதாவது ஆற்றல் அதிகரிக்கிறது. விலக்குவிசைகள் மேலோங்குவதால் இவ்வாறு நிகழ்கிறது.



Y என்ற புள்ளியில் அணுக்களின் இடையில் விலக்கு விசைகளும் ஈர்ப்பு விசைகளும் சமநிலையில் உள்ளன: அமைப்பின் ஆற்றல் குறைந்த பட்ச மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும்: மூலக்கூறு உச்ச நிலைப்புத் தன்மை பெற்றிருக்கும்: அணுக்களுக்கிடையே உள்ள இடைவெளியும் மிகக் குறுகியதாக இருக்கும். இந்நிலைக்குரிய ஆற்றல் பிணைப்பு ஆற்றல் என்றும் இந்நிலையில் அணுக்கருக்களுக்கிடையே உள்ள தூரம் பிணைப்பு நீளம் என்றும் அழைக்கப்படும்.

பிணைப்பு வகைகள்

i) அயனிப்பிணைப்பு அல்லது மின் வலுப்பிணைப்பு (electrovalent bond)

ஓர் அணுவின் இணைதிறன் கூட்டிலிருந்து ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட எண்ணிக்கையில் எலெக்ட்ரான்கள், மற்றோர் அணுவின் இணைதிறன் கூட்டிற்கு இடம் பெயர்வதால் அயணிப்பிணைப்பு ஏற்படுகிறது.

ii) சகபிணைப்பு: இரு அணுக்களுக்கிடையே, தேவைக்கேற்றவாறு, ஒன்று, இரண்டு அல்லது மூன்று இணை எலெக்ட்ரான்கள் சமமாகப்பங்கிடப்படும் போது சகபிணைப்பு உருவாகும்.

iii) ஈதல் பிணைப்பு: இரு அணுக்களுக்கிடையே பங்கிடப்படும் எலெக்ட்ரான் இணை ஓர் அணுவால் மட்டுமே வழங்கப்பட்டிருப்பின், அத்தகைய சகபிணைப்பு ஈதல் பிணைப்பு எனப்படும்.

iv) உலோகப்பிணைப்பு: உலோக அணுக்களுக்கிடையே, பல எலெக்ட்ரான்கள்பல அணுக்களுக்கிடையே பகிர்ந்து கொள்ளப்படுவதால் ஏற்படுவது.

இவை நான்கும் வலுவான பிணைப்புகள்.

அயனிப்பிணைப்பு: ஓர் அணுவின் இணைதிறன் கூட்டிலிருந்து மற்றோர் அணுவின் இணைதிறன் கூட்டிற்கு ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட எண்ணிக்கையில் எலெக்ட்ரான் இடம் பெயர்வதால் அயனிப்பிணைப்பு உண்டாகிறது. இதன் விளைவாக இரு அணுக்களும் நிலைப்புத் தன்மை எய்துகின்றன.

எலெக்ட்ரான்களை இழந்த அணுவில் மிகுதியான நேர் மின்னேற்றம் தங்கியிருப்பதால், அது நேர்மின் அயனி (cation) ஆகிறது. எலெக்ட்ரான்களை ஏற்றுக் கொண்ட அணுவில் மிகுதியான எலெக்ட்ரான்கள் இருப்பதால், அது எதிர்மின் அயனி (anion) ஆகிறது. இரு அயனிகட்கும் நடுவே நிலை மின் ஈர்ப்பு விசை தோன்றி அவற்றினிடையே அயனிப்பிணைப்பு ஏற்பட உதவுகிறது.

மின் வலுவெண் (electrovalency) என்பது இரு அணுக்களும் நிலைப்புத் தன்மையடையும் பொருட்டு, ஓரணுவிலிருந்து இடம் பெயர்ந்து மற்றோர் அணுவிற்குச் செல்லும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையாகும்.

எடுத்துக்காட்டு: **NaCl**

சோடியத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு 2.8. (1) இணைதிறன் கூட்டு எலெக்ட்ரான்கள்

குளோரின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு 2.8. (7)

சோடியத்தின் இணைதிறன் கூட்டிலிருக்கும் ஒரு எலெக்ட்ரான், குளோரினின் இணைதிறன் கூட்டிற்கு இடம் பெயர்ந்து செல்வதால் இரண்டு அணுக்களின் ஈற்று ஆற்றல் நிலைகளிலும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கைகள் எட்டு ஆகின்றன. இதன் விளைவாய் சோடியம் அணு நேர்மின் அயனியாகவும், குளோரின் அணு எதிர்மின் அயனியாகவும் மாறுகின்றன. இவற்றிடையே அயனிப் பிணைப்பு ஏற்படுகிறது.

$$Na^{\times} + \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot \rightarrow Na^{+} + Cl^{-}$$

2.8.1 2.8.7 2.8 2.8.8

$$Na^{+} + Cl^{-} \rightarrow Na^{+}\ Cl^{-}$$

(2) **$MgCl_2$**

மெக்னீசியத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு 2.8.2

குளோரினின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு 2.8.7

மெக்னீசியத்தின் இணைதிறன் கூட்டிலிருந்து இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் இரு குளோரின் அணுக்களின் வெளிகூடுகளுக்கு இடம் பெயர் செல்வதால், மூன்று அணுக்களின் ஈற்று ஆற்றல் நிலைகளிலும் எட்டு எலெக்ட்ரான்கள் கிடைக்கின்றன. ஈரலகு நேர் மின்னேற்றம் பெற்ற ஒரு மெக்னீசியம் அயனியும், ஓரலகு எதிர்மின்னேற்றம் பெற்ற இரு குளோரைடு அயனிகளும், நிலை மின் ஈர்ப்பு விசையால் பிணைக்கப்படுகின்றன.

$$Mg \overset{\times}{\underset{\times}{}} \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^{-}$$

$$Mg^{2+} + 2Cl^{-} \rightarrow MgCl_2$$

அயனிப் பிணைப்பின் தன்மை

எரெதிர் மின்னேற்றமுடைய இரு அயனிகள் இணையும்போது, நிலை மின்கவர்ச்சி அவை ஒன்றை ஒன்று ஈர்க்கும். ஈர்ப்புவிசை எந்தத் திசையிலிருந்தும் செயல்படக் கூடுமாதலால், அயனிப்பிணைப்பு திசைப்பண்பற்றது. (non - directional)

அயனிச் சேர்மம் உண்டாகத் தேவையான நன்னிலைகள்

1. நேர்மின் அயனியாக மாறும் அணுவில் IA, IIA, IIIA தொகுதிகளில் உள்ள தனிமங்களின் அணுக்களில் உள்ளதைப் போல் 1, 2 அல்லது 3 இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்கள் இருக்க வேண்டும். அவ்வாறே, எதிர்மின் அயனியாக மாறும். அணுவில், VA, VIA, VIIA தொகுதிகளில் உள்ள தனிமங்களின் அணுக்களில் உள்ளதைப் போல் 5, 6 அல்லது 7 இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்கள் இருக்க வேண்டும்.

2. குறைந்த அயனியாதல் ஆற்றல் பெற்ற உலோகங்களிலி ருந்து எளிதாகவெளிக்கூட்டு எலெக்ட்ரான்களை நீக்க முடியும். எனவே நேர்மின் அயனியாக மாற வேண்டிய உலோகம் குறைந்த அயனியாக்க ஆற்றலைப் பெற்றிருக்க வேண்டும்.

$$A_{(g)} + \text{அயனியாக்கல் ஆற்றல்} \rightarrow A^{+}_{(g)} + e^{-}$$

3. ஓர் அணு எலெக்ட்ரானை ஏற்று எதிர் மின் அயனியாக மாறும்போது வெளிவிடப்படும் ஆற்றலான எலெக்ட்ரான் நாட்டம் அதிகமாக இருக்க வேண்டும்.

$$B_{(g)} + e^{-} \rightarrow B^{-}_{(g)} + \text{ஆற்றல் (எலெக்ட்ரான் நாட்டம்)}$$

4. வாயு நிலையிலுள்ள அயனிகள் இணைந்து 1 மோல் அளவுள்ள படிகச் சேர்மமாகும்போது வெளிவிடப்படும் ஆற்றலான படிகக்கூடு ஆற்றல் **(Lattice energy)** அதிகமாக இருந்தால்தான் சேர்மம் அதிக நிலைப்புத் தன்மை அடையும்.

$$A_{(g)} + B^{-}_{(g)} \rightarrow A^{+}B^{-} \text{ (படிகம்)} + \text{படிகக்கூடு ஆற்றல்}$$
1 மோல்

படிகக் கூடு ஆற்றல் அதிகமாக இருக்கவேண்டுமானால், அயனி களிடையே நிலவும் நிலைமின் ஈர்ப்பு விசை அதிகமாக இருக்க வேண்டும். கூலும் விதிப்படி, d என்னும் இடைவெளியால் பிரிக்கப்பட்டுள்ள q_1, q_2 என்னும் மின்னேற்றங்களை உடைய அயனிகட்கு இடையே வெற்றிடத்தில் ஏற்படும் ஈர்ப்பு விசை

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{d^2} = \frac{q_1 \cdot q_2}{(r_{A+} + r_{B-})^2}$$

d என்பது இரு அயனிகளின் ஆரங்களின் கூட்டுத் தொகைக்குச் சமமாகும். இதிலிருந்து அறியப்படுவது, ஈர்ப்பு விசை அதிகமாக இருக்க வேண்டும் என்றால்

(அ) அயனிகளின் மீதுள்ள மின்னேற்றம் அதிகமாக இருக்க வேண்டும். எடுத்துக்காட்டு Mg^{2+}, O^{2-} அயனிகளுக்கிடையே உள்ள ஈர்ப்பு விசை Na^{+}, Cl^{-} அயனிகளுக்கிடையே உள்ள ஈர்ப்பு விசையை விட நான்கு மடங்கு அதிகமாகும்.

(ஆ) அயனிச் சேர்மத்திலுள்ள நேர்மின் அயனி, எதிர் மின் அயனி ஆகியவற்றின் உரு அளவுகள் சிறியதாயிருக்க வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, Cs^{+} அயனியை விட Na^{+} அயனி சிறியதாகையால் $Na^{+}Cl^{-}$ சேர்மம் $Cs^{+}Cl^{-}$ சேர்மத்தை விடக்கூடுதல் நிலைப்புத் தன்மை உடையது.

5. வேதிப்பிணைப்பில் ஈடுபடும் அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்களுக்கிடையே அதிக வேறுபாடு இருக்க வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக சோடியத்தின் எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் 0.9 குளோரினின் எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் 3.0 (வேறுபாடு =2.1) எனவே இவற்றினிடையே எளிதாக அயனிப் பிணைப்பு ஏற்படும்.

அயனிச் சேர்மங்களின் பண்புகள்

1. அயனிகள் வலுவான ஈர்ப்பு விசையால் பிணைக்கப்பட்டிருப்பதால் அவற்றுக்கு இயங்கு தன்மை கிடையாது. எனவே, அறை வெப்பநிலையிலேயே திண்மமாக இருக்கும்.

2. திண்மம் உருகி இயங்கு தன்மையுடைய திரவமாக மாறுவதற்கு அயனிகளின் இடையே உள்ள ஈர்ப்பு விசை மீறப்பட வேண்டும். எனவே அயனிச் சேர்மங்களின் உருகு நிலை அதிகமாகும்.

3. அயனிகளுக்கிடையே உள்ள விசையின் வலிமையினால், அயனிச் சேர்மத் திண்மங்கள் கடினமானவை: ஆனால் நொறுங்கக்கூடியவை.

4. நீர் போன்ற முனைவுடைய கரைப்பான்களின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் மதிப்பு அதிகமாதலால், அவை அயனிகளுக்கிடையே உள்ள ஈர்ப்பு விசையைத் தகர்த்து, அயனிச் சேர்மத்தைக் கரையச் செய்யும்.

5. திண்ம நிலையில் அயனிகளின் இயங்காத் தன்மையினால் , அவற்றுக்கு மின்கடத்தும் திறன் கிடையாது. ஆனால் உருகிய நிலையிலும், கரைசல் நிலையிலும் அவை சிறந்த மின் கடத்திகள்..

6. அயனிச் சேர்மங்களுக்கு இடையே வேதி வினைகள் விரைவாக நிகழும்.

7. இவற்றிடையே அமைப்புவச ஐசோமெரிசத்தைக் காணமுடியாது.

மாறியல் மின் வலுவெண்கள் (Variable electrovalency)

பல தனிமங்கள் வெவ்வேறு அயனிச் சேர்மங்களில் மாறுபட்ட இணைதிறன்களை வெளிப்படுத்துகின்றன. இதற்கு இரு காரணங்கள் உள்ளன.

1) அணுவின் ஈற்று ஆற்றல் நிலைகளில் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள் நீங்கிய பின், எஞ்சிய பகுதி நிலைப்புத் தன்மையற்றது. எனவே மேலும் ஒன்று அல்லது சில எலெக்ட்ரான்கள் நீங்கி அதனை நிலைப்புத் தன்மை அடையச் செய்யும். எடுத்துக் காட்டாக

Fe(26). 2.8.14.2. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$

Fe^{2+} 2.8.14 $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6$

$3d^6$ அமைப்பை விட $3d^5$ அமைப்பு அதிக நிலைப்புத் தன்மை உடையது

Fe^{3+} 2.8.13 $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6$

எனவே இரும்பின் இணைதிறன்கள் 2,3 ஆகும்

2) மந்த இணை விளைவு

p பிரிவு தனிமங்கள் இரண்டு மாறுபட்ட இணைதிறன்களை வெளிப்படுத்தும், இவற்றுக்கிடையே வேறுபாடு இரண்டு அலகுகள் ஆகும்.

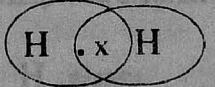
Pb (2,4) Sn (2,4) As (3,5)

ஈற்று ஆற்றல் மட்டத்திலுள்ள s,p எலெக்ட்ரான்கள் அனைத்தும் தொகுதி எண்ணிற்கேற்ப நீங்கினால் உயர் இணைதிறன் வெளிப்படுத்தப்படும். s எலெக்ட்ரான்களின் கூடுதல் நிலைப்புத் தன்மையால் அவை வேதிப் பிணைப்பில் பங்கெடுத்துக் கொள்ளாதிருந்தால், அதன் இணைதிறன் இரண்டு அலகுகள் குறைந்திருக்கும். எனவே s எலக்ட்ரான்கள் மந்த எலெக்ட்ரான் இணை எனப்படும்.

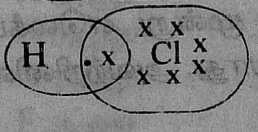
சக பிணைப்பு

இரு அணுக்களுக்கிடையே எலெக்ட்ரான் இணைகள் சமமாகப் பங்கிடப்படும்போது சகபிணைப்பு ஏற்படும். இதன் விளைவாய் ஒவ்வோர் அணுவின் வெளிக்கூட்டிலும் மந்தவாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பையும் ஒத்த அமைப்பு ஏற்படும். சகபிணைப்புச் சேர்மங்களில் எலெக்ட்ரான்கள் பங்கிடப்படுவதை லீவிஸ் அமைப்பின் (Lewis structure) மூலம் விளக்கலாம். இதில் ஒவ்வோர் அணுவிற்கும் அதன் வெளிக்கூட்டு எலெக்ட்ரான்கள் மட்டும் காட்டப்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு:



H = H



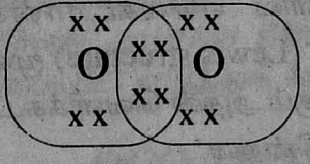
H = Cl

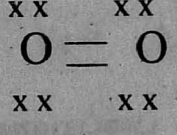
இவை எலெக்ட்ரான் புள்ளி அமைப்புகள் என்றும் அழைக்கப்படும். (electron dot structure) ஹைட்ரஜன் அணு ஹீலியத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பை ஒத்த அமைப்பாக மாறுவதற்கு தன் வெளிக்கூட்டில் இரு எலெக்ட்ரான்களைப் பெறுகிறது. குளோரினின் வெளிக்கூட்டில் எட்டு எலெக்ட்ரான்கள் நிரம்பியுள்ளன. ஓர் இணை எலெக்ட்ரான்கள் பகிர்ந்து கொள்ளப்படும் போது ஒற்றைப் பிணைப்பு ஏற்படும்.

இரண்டு எலக்ட்ரான் இணைகள் பகிர்ந்து கொள்ளப்படும் போது இரு அணுக்களுக்கிடையே இரட்டைப் பிணைப்பு ஏற்படும்.

எடுத்துக்காட்டு: O_2 மூலக்கூறு

இரு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களும் தம் வெளிக்கூட்டில் தலா ஆறு எலெக்ட்ரான்களைப் பெற்றுள்ளன. எனவே வெளிக்கூட்டில் எட்டு எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெற, அவை ஒவ்வொன்றிற்கும் மேலும் இரண்டு எலெச்ட்ரான்கள் தேவை. அவற்றைப் பெறும் பொருட்டு, இரண்டு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களும் இரண்டு எலெக்ட்ரான் இணைகளைத் தம்மிடையே சமமாகப் பகிர்ந்து கொள்ளும். இதன் விளைவாக, அவற்றினிடையே இரட்டைப் பிணைப்பு ஏற்படும்.

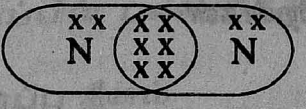




இரண்டு அணுக்களுக்கிடையே மூன்று எலெக்ட்ரான் இணைகள் பகிர்ந்து கொள்ளப்படும் போது, அவற்றினிடையே முப்பிணைப்பு ஏற்படும் (triple bond).

எடுத்துக்காட்டு : N_2 மூலக்கூறு

இரண்டு நைட்ரஜன் அணுக்களும் தலா ஐந்து எலெக்ட்ரான்களைத் தம் வெளிக் கூட்டில் பெற்றுள்ளன. மந்த வாயுக்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெற வேண்டுமாயின், அவை ஒவ்வொன்றிற்கும் மேலும் மூன்று எலெக்ட்ரான்கள் தேவை. அவற்றைப் பெறும் பொருட்டு, மூன்று எலெக்ட்ரான் இணைகளை இரண்டு நைட்ரஜன் அணுக்களும் தம்மிடையே சமமாகப் பகிர்ந்து கொள்ளும். இதன் விளைவாக, இவற்றினிடையே முப்பிணைப்பு ஏற்படும்.



சக வலுவெண்

இரு அணுக்களுக்கிடையே சகபிணைப்பை ஏற்படுத்துவதற்காகப் பகிர்ந்து கொள்ளப்படும் எலெக்ட்ரான்களுள் ஒவ்வோர் அணுவின் பங்களிப்பும், அதன் சகவலுவெண் (Covalency) எனப்படும். இதன்படி ஹைட்ரஜன், குளோரின், ஆக்ஸிஜன், நைட்ரஜன் ஆகியவற்றின் சகவலுவெண்கள் முறையே 1, 1, 2, 3 ஆகும்.

தமது இணைதிறன் எலெக்ட்ரான் கூட்டில் வெற்று d - ஆர்பிட்டால்கள் இல்லாது, s ஆர்பிட்டால்களையும் p - ஆர்பிட்டால்களையும் மட்டும் பெற்ற தனிமங்களின் இணை திறன்கள், அவற்றின் sஆர்பிட்டால் அல்லது p - ஆர்பிட்டாலில் உள்ள இணை சேராத ஒற்றை எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமாக இருக்கும்.

H அணு	$1s^1$	இணைதிறன் - 1
N அணு	$2s^2 2p^1_x 2p^1_y 2p^1_z$	இணைதிறன் - 3
O அணு	$2s^2 2p^2_x 2p^1_y 2p^1_z$	இணைதிறன் - 2
F அணு	$2s^2 2p^2_x 2p^2_y 2p^1_z$	இணைதிறன் - 1

ஆனால் தமது வெளிக்கூட்டில் வெற்று d-ஆர்பிட்டால்களை உடைய அணுக்களில், அவற்றின் s ஆர்பிட்டாலிலும் p-ஆர்பிட்டாலிலும் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள் இணைபிரிந்து, d ஆர்பிட்டாலுக்கு இடம் பெயரும். அவ்வாறு நேரும் போது, அவ்வாறு நேராத போது என்ற இரு சூழ்நிலைகளில் அந்தத் தனிமத்திலுள்ள ஒற்றை எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கைகள் வேறுபடும். அப்போது அதற்கேற்றவாறு அவை மாறுபட்ட இணைதிறன்களை வெளிப்படுத்தும்.

தனிமம்	இணைதிறன்கள்
பாஸ்பரஸ்	3,5
சல்பர் (புளூரின் அல்லாத)	2,4
ஹாலஜன்கள்	1, 3, 5, 7

சகபிணைப்பு ஏற்படத் தேவையான நன்னிலைகள்

1. அதிக அயனியாதல் ஆற்றலைப் பெற்ற அணுக்கள் அயனிப் பிணைப்புகளை ஏற்படுத்திக் கொள்ள இயலாதவை. அவை சகபிணைப்பின் மூலம் வேதிச் சேர்மங்களை உண்டாக்கும்.

2. சகபிணைப்பின் மூலம் பிணைக்கப்பட்ட இரு அணுக்களுக்கும் சமமான எலெக்ட்ரான் நாட்டம் இருக்க வேண்டும்.

3. சகபிணைப்பு ஏற்படும்போது, அதனால் இணைக்கப்படும் இரு அணுக்களுக்கும் நடுவே எலெக்ட்ரான் செறிவு அதிகமாகிறது. இந்தச் செறிவு, இரு அணுக்களின் உட்கருக்களையும் தன் பால் ஈர்க்கிறது. எனவே, உட்கரு மின்சுமை அதிகமாக இருந்தாலும், உட்கருக்களுக்கிடையே உள்ள இடைவெளி குறைவாக இருந்தாலும் ஈர்ப்பு விசை அதிகரிக்கும். இதுவே சகபிணைப்பு ஏற்படுவதற்கு ஏற்ற சூழ்நிலையாகும்.

4. ஹைட்ரஜன் அணுவைத் தவிர்த்து, சகபிணைப்பில் ஈடுபடும் பிற அணுக்கள் 5, 6 அல்லது 7 இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களைப் பெற்றிருக்க வேண்டும். VA, VIA, VIIA தொகுதியைச் சேர்ந்த அலோகத் தனிமங்களில் இவ்வாறு இருப்பதால், அவை 3, 2 அல்லது 1 எலெக்ட்ரான் இணைகளைப் பகிர்ந்து கொண்டு சகபிணைப்பை உண்டாக்குகின்றன.

5. எலெக்ட்ரான் இணைகளைப் பகிர்ந்து கொள்ளும் இரு அணுக்களும் சமமான எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலைப் பெற்றிருக்க வேண்டும்.

சகபிணைப்பின் பண்புருக்கள் (Characteristics)

1. பிணைப்பு நீளம்

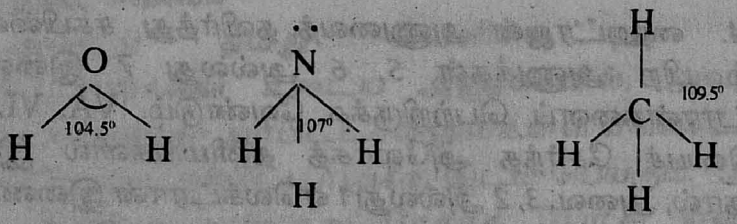
ஒரு மூலக்கூறில் சகபிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்ட இரு அணுக்களின் உட்கருக்களுக்கும இடையே உள்ள சராசரி தூரம் பிணைப்பு நீளம் எனப்படும். இந்த இடைவெளியில் அணுக்களுக்கிடையேயான ஈர்ப்பு விசைகளும் விலக்கு விசைகளும் ஒன்றையொன்று ஈடு செய்யும்; அமைப்பின் நிலையாற்றல் குறைந்த பட்ச மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும். படிகச் சேர்மங்களுக்கு X-கதிர் விளிம்பு வளைவு ஆய்வுகளின் மூலமும், வாயுநிலைச் சேர்மங்களுக்கு நிறநிரல் மூலமும் பிணைப்பு நீளங்கள் அளந்தறியப்படுகின்றன.

இரு அணுக்களுக்கிடையே ஏற்படும் பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை அதிகரித்தால், பிணைப்பு நீளம் குறைகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக, C–C ஒற்றைப் பிணைப்பு நீளம் 1. 54A°
C=C இரட்டைப் பிணைப்பு நீளம் 1. 34A°
C ≡ C முப்பிணைப்பு நீளம் 1. 20 A°

2. பிணைப்புக் கோணம்

ஒரு சகபிணைப்பு மூலக்கூறில், மைய அணுவின் இணைதிறன் கூட்டில் எலெக்ட்ரான் இணைகளைக் கொண்டுள்ள ஆர்பிட்டால்களுக்கிடையேயான உட்சார்ந்த கோணமே பிணைப்புக் கோணம் எனப்படும்.



பிணைப்புக் கோணத்தின் மதிப்பின் மூலம் மூலக்கூறுகளின் வடிவத்தை உய்த்துணரலாம்.

3. பிணைப்பு ஆற்றல்

வாயு நிலையிலிருக்கும் மூலக்கூறுகளில் ஒத்த தன்மையுடைய ஒரு மோல் பிணைப்புகளை முறிக்கத் தேவைப்படும் ஆற்றல் பிணைப்பு ஆற்றல் எனப்படும். சகபிணைப்பின் நிலைப்புத் தன்மைக்குப் பிணைப்பாற்றல் ஓர் அளவு கோலாகும். எடுத்துக்காட்டாக, பிணைப்பாற்றல் பட்டியலில்,

$N \equiv N$ பிணைப்பின் ஆற்றல் *945.6* $kJ\ mol^{-1}$
$O = O$ பிணைப்பின் ஆற்றல் *494.6* $kJ\ mol^{-1}$

இதன் மூலம். $N \equiv N$ பிணைப்பு, $O = O$ பிணைப்பை விட அதிக நிலைப்புத் தன்மை உடையது அல்லது உறுதியானது என்று கூறலாம். ஆக்ஸிஜனை விட நைட்ரஜன் குறைந்த வினைத்திறம் கொண்டிருப்பதற்கு இதுவே காரணமாகும். இவ்வாறே,

F-F பிணைப்பின் ஆற்றல் *154.8* $kJ\ mol^{-1}$
Cl-Cl பிணைப்பின் ஆற்றல் *242.7* $kJ\ mol^{-1}$

Cl-Cl பிணைப்பை விட F-F பிணைப்பு வலுக்குறைந்ததாகக் காணப்படுகிறது. இதன் காரணமாக, குளோரினை விட ஃப்ளூரின் அதிக வினைத் திறமுடையது.

சகபிணைப்புச் சேர்மங்களின் பண்புகள்

1. சகபிணைப்பு மூலக்கூறுகளுக்கு இடையில் நிலவுவது வலுக்குறைந்த வாண்டர் வால்ஸ் விசைகள் மட்டுமே. எனவே

சகபிணைப்புச் சேர்மங்கள் பெரும்பாலும் வாயுக்களாகவும் திரவங்களாகவும் இருக்கும். அவை திண்மங்களாக இருந்தால் மிருதுத்தன்மையுடன் இருக்கும்.

2. சகபிணைப்புச் சேர்மங்கள் குறைந்த உருகு நிலையையும், குறைந்த கொதிநிலையையும் பெற்றிருக்கும். திண்ம நிலையிலிருப்பின், படிகக் கூட்டிலுள்ள மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே உள்ள விசை வலுக்குறைந்ததாகும். எனவே, குறைந்த வெப்பநிலையிலேயே மூலக்கூறுகள் இயங்குநிலையிலிருக்கும் திரவ மூலக்கூறுகளாக மாறுமளவிற்கு இயக்க ஆற்றலைப் பெற்றுவிடும். அவ்வாறே திரவநிலையிலுள்ள மூலக்கூறுகளும் எளிதாக வாயு நிலைக்கு மாறும்.

3. சகபிணைப்புச் சேர்மங்கள் கடினமாகவோ, நொறுங்கக்கூடியனவாகவோ இருப்பதில்லை. திண்மநிலையில், படிகக் கூட்டிலுள்ள மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே உள்ள விசை வலுவற்றதாகையால், மூலக்கூறு அடுக்குகள் ஒன்றை விட்டொன்று நழுவக்கூடும். எனவே, இவற்றை எளிதாக உடைக்க முடியும்.

4. ஆல்கஹால், அமீன் போன்ற சகபிணைப்புச் சேர்மங்கள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் காரணமாக நீரில் கரையுமே அன்றி, பிற சகபிணைப்புச் சேர்மங்கள் நீரில் கரையா. பென்சீன், ஈத்தர் போன்ற முனைவடையாத கரைப்பான்களில் மட்டுமே கரையும்.

5. சகபிணைப்புச் சேர்மங்களில் மின்னேற்றமுடைய துகள்கள் இல்லாத காரணத்தால், இவற்றுக்கு மின் கடத்துதிறன் கிடையாது.

6. சகபிணைப்புகள் திசை சார்ந்தவை; கட்டுறுதியானவை. எனவே, புறவெளியில் பல வகையான அமைப்புகளைக் கொண்டிருக்கலாம். எனவே, சகபிணைப்புச் சேர்மங்களிடையே அமைப்பு வச ஐசோமெரிசம் காணப்படும்.

7. சகபிணைப்புச் சேர்மங்களுக்கிடையே நடைபெறும் வேதிவினைகள் மெதுவாகவே நிகழும்.

அயனிச்சேர்மங்களுக்கும் சகபிணைப்புச் சேர்மங்களுக்கும் இடையே உள்ள வேறுபாடுகள்

அயனிச்சேர்மங்கள்	சகபிணைப்புச் சேர்மங்கள்
1. அறைவெப்பநிலையில் இவை படிகங்களாக மட்டுமே இருக்கும்	பெரும்பாலான சக பிணைப்புச் சேர்மங்கள் வாயுநிலையில் அல்லது திரவநிலையில் இருக்கும் அதிக மூலக்கூறு எடை கொண்ட சேர்மங்கள் திண்மங்களாகவும் இருக்கக்கூடும்.
2. அயனிகளின் கூட்டமைப்பான முப்பரிமாணத் திண்மமாக இருக்கும்.	சகபிணைப்புச் சேர்மங்களின் திண்மங்கள் இரு வகைப்படும். (i) வைரம் போன்று பேரளவு மூலக் கூறுகளாக உள்ளவை. (ii) கிராஃபைட் போன்று மூலக்கூறு அடுக்குகளாக உள்ளவை
3. கடினத்தன்மையும் நொறுங்கக் கூடிய தன்மையும் உடையன.	மிருதுவாகவும் மெழுகு போன்ற தன்மையுடனும் இருக்கும்.
4. உயர் கொதிநிலை, உருகுநிலை கொண்டவை.	குறைந்த உருகுநிலை, கொதிநிலை உடையவை
5. முனைவடைந்த கரைப்பான் களில் கரையும், முனைவடையாத கரைப்பான்களில் கரையாது.	முனைவடையாத கரைப்பான்களில் மட்டுமே கரையும்.
6. திண்மநிலையில் மின்கடத்து திறன் இல்லாதவை. ஆனால் நீர்க்கரைசலாக உள்ள போதும், உருகிய நிலையிலும் மின்கடத்துதிறன் பெற்றவை.	எந்தநிலையிலும் மின்கடத்துதிறன் அற்றவை.

அயனிப்பிணைப்பிற்கும் சகபிணைப்பிற்கும் இடையே உள்ள வேறுபாடு

	அயனிப்பிணைப்பு	சகபிணைப்பு
1	ஓர் உலோக அணுவிலிருந்து அலோகஅணுவிற்குன் எலெக்ட்ராகள் இடம் பெயர்வதால் ஏற்படுவது.	அலோக அணுக்களுக்கிடையே எலெக்ட்ரான் இணைகள் சமமாகப் பகிர்ந்து கொள்ளப் படுவதால் ஏற்படுவது
2.	நிலைமின்விசையின் மூலம் அயனிகள் ஈர்க்கப்பட்டுள்ளன	எலெக்ட்ரான்கள், அணுக்களின் உட்கருக்கள் ஆகிய வற்றிடையே ஈர்ப்பு விசை நிலவும்
3.	கட்டுறுதித் தன்மையும் திசைச்சார்பும் அற்றவை.	கட்டுறுதியானவை; திசைப்பண்புகள் உடையவை.
4.	ஐசோமெரிசம் காணப்படுவது இல்லை.	அமைப்பு வச ஐசோமெரிசத்தை வெளிப்படுத்தும்.

சகபிணைப்பின் முனைவடையும் தன்மை

ஓரின அணுக்களுக்கிடையே (H_2, F_2, Cl_2) ஏற்படும் சகபிணைப்பு முனைவடையா பிணைப்பாகும். (non-polar bond) ஆனால், வேற்றின அணுக்களுக்கிடையே (HF) ஏற்படும் சகபிணைப்பு முனைவடையக்கூடிய பிணைப்பாகும். (polar bond) அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் வேறுபடுவதே இதற்குக் காரணமாகும். அதிக எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலைப் பெற்ற அணுவை நோக்கிப் பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்கள் ஈர்க்கப்படுவதால், அதன் அருகினில் எதிர் மின்னேற்றம் சற்று

மிகுதியாகவும், குறைந்த எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலைப் பெற்ற அணுவின் அருகினில் நேர்மின்னேற்றமும் ஏற்படும். ($H^{\delta+} — F^{\delta-}$) இச்செயலே முனைவடைதல் எனப்படும். முனைவடைவதால் சகபிணைப்பிற்குப் பகுதியளவாக அயனித் தன்மை ஏற்படும். சமச்சீரற்ற எலெக்ட்ரான் பங்கீடு இதற்கு முக்கிய காரணமாகும்.

முனைவடைந்த சகபிணைப்பின் அயனித் தன்மையின் விழுக்காடு

முனைவடைந்த சகபிணைப்பின் அயனித்தன்மையின் விழுக்காடு இரு காரணக் கூறுகளைச் சார்ந்துள்ளது.

1) பிணைக்கப்பட்டுள்ள அணுக்களுக்கிடையே உள்ள எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் வேறுபாடு.

2) சேர்மத்தின் இருமுனை திருப்புத்திறன்

1) எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் வேறுபாடு

சகபிணைப்பின்போது பகிர்ந்து கொள்ளப்படும் எலெக்ட்ரான்களை, பிணைப்பில் ஈடுபட்டுள்ள அணுக்கள் தம்பால் ஈர்க்கும் திறனே எலெக்ட்ரான்கவர் ஆற்றல் எனப்படும். சமமான எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலைப் பெற்ற அணுக்களுக்கிடையே தூய சகபிணைப்பு உண்டாகும். ஆனால் வேறுபட்ட எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்களை உடைய அணுக்களுக்கிடையே இருக்கும் பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்கள், அதிக எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலை உடைய அணுவின் அருகில் நெருங்கிச் சென்று சமச்சீரற்ற தன்மையை ஏற்படுத்தும். இதன் விளைவாக மூலக்கூறின் ஓர் அணுவில் எதிர் மின்னேற்றமும், மற்ற அணுவில் நேர் மின்னேற்றமும் ஏற்படும். அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்களுக்கிடையே அதிக வேறுபாடு காணப்பட்டால், மின்னேற்றத்தின் அளவும் அதிகமாகும். எனவே, சகபிணைப்பின் அயனித்தன்மையும் அதிகமாகும். இந்த அயனித்தன்மையின் விழுக்காட்டைக் கணக்கிட சில சமன்பாடுகள் பயன்படுத்தப்பட்டன.

(i) பாலிங் சமன்பாடு (Pauling equation)

அயனித்தன்மையின் விழுக்காடு = $1- e^{-¼ (\chi_A-\chi_B)}$ χ_A, χ_B என்பவை சகபிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டுள்ள A, B என்ற இரு அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்கள். $\chi_A-\chi_B$ யின் மதிப்பிற்கும் அயனித் தன்மையின் விழுக்காட்டிற்கும் அநுபவ அடிப்படையிலான தொடர்பை பாலிங் வெளியிட்டார்.

$\chi_A-\chi_B$	0.6	1.0	1.4	2.0	2.4	3.0
அயனித்தன்மை விழுக்காடு	9	22	39	63	76	89

ii) ஹானே-ஸ்மித் சமன்பாடு (Hannay. Smith Equation)

அயனித்தன்மை விழுக்காடு = $16 (\chi_A-\chi_B) + 3.5 (\chi_A-\chi_B)^2$.

இரு சமன்பாடுகளும் ஏறத்தாழச் சரியான மதிப்புகளையே அளித்தன.

2) இரு முனை திருப்புத் திறன்

இரு அணுக்களுக்கிடையே உள்ள சகபிணைப்பு, தூயதாக இருந்தால், அதன் இருமுனை திருப்புத் திறன் புறக்கணிக்கத் தக்க அளவு மிகச் சிறிய மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும்; அயனிப் பிணைப்பு ஏற்பட்டிருந்தால், பொருட்படுத்தக் கூடிய அளவு இரு முனைதிருப்புத் திறன் இருக்கும். அதன் மதிப்பு அயனிகளின் மின்னேற்றத்திற்கும், இரு அணு உட்கருக்களுக்கு மிடையிலான தூரரத்திற்கும் உள்ள பெருக்கற் பலனுக்குச் சமமாகும். ஆனால் முனைவடைந்த சகபிணைப்பென்பது, தூய சகபிணைப்பிற்கும் தூய அயனிப் பிணைப்பிற்கும் இடைப்பட்டது. இதன் அயனித்தன்மை விழுக்காடு கீழ்க்கண்ட தொடர்பால் பெறப்படும்.

$$\text{அயனித்தன்மை விழுக்காடு} = \frac{\text{பிணைப்பின் மெய்யான இருமுனை திருப்புத் திறன்}}{\text{தூய அயனிப் பிணைப்பின் இரு முனை திருப்புத் திறன்}} \times 100$$

எடுத்துக்காட்டாக, HF மூலக்கூறில் அணு உட்கருக்களிடையிலான தூரம் 0.92A° . H அணுவின் எலெக்ட்ரான் F அணுவிற்கு முற்றிலுமாக இடம் பெயர்ந்து, H^+F^- என்ற அயனி அமைப்பைப் பெற்றிருந்தால் அதன் இரு முனைதிருப்புத் திறனின் மதிப்பு 4.42D ஆகும். ஆனால் HF மூலக்கூறின் இருமுனை திருப்புத் திறனின் மெய்யான மதிப்பு 1.98 D ஆகும்.

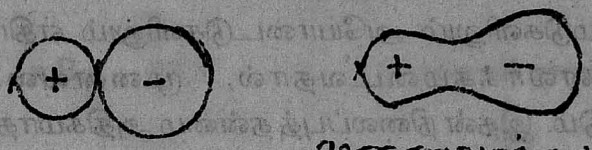
$$\text{எனவே அயனித்தன்மை விழுக்காடு} = \frac{1.98 \times 100}{4.42} = 44.8\%$$

மொத்த மூலக்கூறு இரு முனைத்திருப்புத் திறனுக்கு, அயனி இருமுனை திருப்புத் திறனின் பங்களிப்பு பகுதியளவு மட்டுமேயாகும். இரண்டு அணுக்களின் உருவளவுகளினிடையே உள்ள வேறுபாடு, அணுக்களின் பிணைப்பில் ஈடுபடாத எலெக்ட்ரான்கள் உள்ள ஆர்பிட்டால்களின் இனக்கலப்பு ஆகிய காரணக் கூறுகளும் மொத்த மூலக்கூறு இருமுனை திருப்புத் திறனுக்குப் பங்களிக்கும். எனவே மேற்கண்ட முறையில் கணக்கிடப்பட்ட அயனித்தன்மையின் விழுக்காடு துல்லியமானதன்று.

அயனிகளின் முனைவாக்கம்

அண்மைக்காலம் வரை அயனிப்பிணைப்பும் சகபிணைப்பும் வெவ்வேறானவை என்றே கருதப்பட்டன. ஓர் அயனிப்பிணைப்பிற்குச் சிறிது சகபிணைப்புத் தன்மையும், சகபிணைப்பிற்குச் சிறிது அயனித் தன்மையும் உண்டென்பது தற்காலத்தில் அறியப்பட்டுள்ள உண்மையாகும். அயனிகளின் முனைவாக்கம் என்ற செயலின் மூலம் சகபிணைப்பிற்கும் அயனிப் பிணைப்பிற்கும் இடைப்பட்ட பிணைப்பை உருவாக்க முடியும்.

மாறுபட்ட மின்னேற்றங்களை உடைய அயனிகள் ஒன்றை ஒன்று நெருங்கும் போது, அவற்றினிடையே ஈர்ப்பு விசையும், அதே வேளையில், இரு உட்கருக்களுக்குமிடையே விலக்கு விசையும் ஒரு சேர செயல்படுவதால், எதிர்மின் அயனி உருத்திரிபடையும். எதிர்மின் அயனியின் எலெக்ட்ரான் மின் மேகத்தின் கோள வடிவம் சிதைந்து நேர் மின் அயனியை நோக்கி நீண்டு முனைவாக்கமடையும்.



முனைவாக்கம் அடைந்த எதிர் மின் அயனி

நேர்மின் அயனியின் எலெக்ட்ரான் மின்மேகமும் உருத்திரிபடையக் கூடும் என்றாலும், அயனியின் சிறிய உருவளவினால், உணரத் தக்க அளவு திரிபடைவதில்லை. இரண்டு அயனிகளும் முனைவாக்கம் அடைவதன் விளைவாக, இரு உட்கருக்களுக்குமிடையே எலெக்ட்ரான் செறிவு அதிகரிக்கும். சகபிணைப்பு ஏற்பட இதுவே காரணமாகும். இந்தச் சகபிணைப்பு முனைவடைந்த சகபிணைப்பு எனப்படும். தூய சகபிணைப்பையும் தூய அயனிப்பிணைப்பையும் விட, முனைவடைந்த சகபிணைப்பு அதிக நிலைப்புத் தன்மை உடையதாகும். நேர்மின் அயனியின் முனைவாக்கும் திறனையும் எதிர்மின் அயனியின் முனைவுறும் திறனையும் சார்ந்து முனைவாக்கம் நடைபெறும். முனைவாக்கம் அதிகரித்தால், முனைவடைந்த சகபிணைப்பின் நிலைப்புத் தன்மையும் அதிகரிக்கும். ஃபஜான் விதிகள் (Fajan's Rules) முனைவாக்கம் பற்றிய விதிமுறைகளை வகுக்கின்றன.

ஃபஜான் விதிகள்

1) சிறிய உரு அளவும், அதிக மின்னேற்றமும் , போலி மந்த வாயு (Psuedoinert gas) எலெக்ட்ரான் அமைப்பும் உடைய நேர்மின் அயனிகளின் முனைவாக்கும் திறன் அதிகமாகும்.

2) பெரிய உருவளவும், அதிக மின்னேற்றமும் உடைய எதிர்மின் அயனிகளின் முனைவுறும் திறன் அதிகமாகும்.

முனைவாக்கத்தின் விளைவுகள்

1. புரோமைடுகளிலும் அயோடைடுகளிலும் எதிர்மின் அயனிகள் முனைவாக்கமடைவதால், முனைவடைந்த சகபிணைப்பு ஏற்படும். இதன் நிலைப்புத் தன்மை அதிகமாதலால் புரோமைடுகள், அயோடைடுகள் ஆகியவற்றின் படிகக்கூடு ஆற்றல் (Lattice Energy) அதிகமாக இருக்கும்.

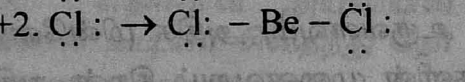
2. அயனிப்பிணைப்பு முனைவாக்கத்தால் சகபிணைப்புத் தன்மை பெறும் போது, அயனிச் சேர்மங்கள் முனைவடைந்த கரைப்பான்களில் கரையும் கரைதிறன் குறையும்.

3. அயனிப் பிணைப்பில் சகபிணைப்புத் தன்மை அதிகரிக்கும் போது, அயனிச் சேர்மங்களின் கடினத் தன்மை குறையும்.

எண்ம விதிக்கு விலக்குகள்

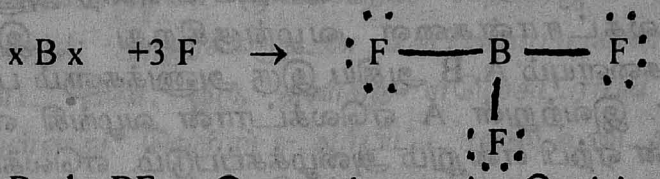
எல்லாச் சேர்மங்களும் எண்ம விதிக்கு உட்பட்டே உருவாவதாகக் கருதப்பட்டது. ஆனால் இவ்விதிக்குப் புறம்பாக, சில மூலக்கூறுகளில் எண்மமல்லாத எலெக்ட்ரான் அமைப்புகள் காணப்படுகின்றன. இவற்றில் மைய அணுவைச் சூழ்ந்துள்ள எலெக்ட்ரான்கள் எட்டை விடக் கூடுதலாகவோ குறைவாகவோ இருக்கின்றன. இத்தகைய விதி விலக்குகளாய் அமைந்த சேர்மங்களுள் சில:

1. $BeCl_2$: இரு குளோரின் அணுக்களுடன் இரண்டு சகபிணைப்புகளை ஏற்படுத்திக் கொண்டுள்ள பெரிலியம் அணுவின் வெளிக்கூட்டில் நான்கு எலெக்ட்ரான்கள் மட்டுமே உள்ளன.



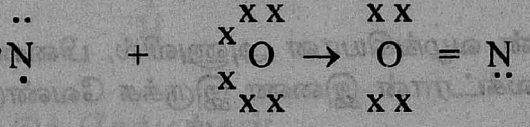
2. BF_3: மூன்று ஃப்ளூரின் அணுக்களுடன் மூன்று இணை

எலெக்ட்ரான்களைப் பகிர்ந்து கொண்டுள்ள போரான் அணுவில் ஆறு எலெக்ட்ரான்கள் மட்டுமே உள்ளன.

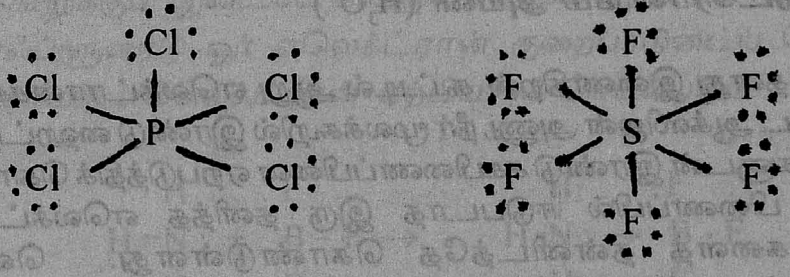


$BeCl_2$, BF_3 ஆகிய மூலக்கூறுகள் எலெக்ட்ரான் குறைபாடு உடைய சேர்மங்கள் எனப்படும்.

3. **NO**: நைட்ரிக் ஆக்ஸைடு மூலக்கூறில், நைட்ரஜன் அணுவின் இணைதிறன் கூட்டில் ஏழு எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன.

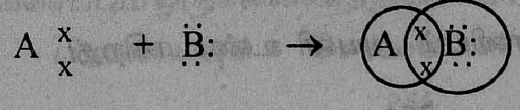


4. **PCl_5, SF_6** போன்ற மூலக்கூறுகளில் விரிவாக்கப்பட்ட எண்ம அமைப்பு இருப்பதாகக் கூறப்படுகிறது. இவற்றின் மைய அணுக்களில் 10 அல்லது 12 எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன. 3s, 3p, 3d ஆகிய ஆர்பிட்டால்கள் பிணைப்பில் பங்கு கொள்வதால் இவ்வாறு மிகை எலெக்ட்ரான்களை மைய அணு பெற்றுள்ளது.



ஈதல் பிணைப்பு

பிணைப்பில் பங்கு கொள்ளும் இரண்டு அணுக்களுள் ஒன்று மட்டும் பிணைப்பிற்குத் தேவையான இரண்டு எலெக்ட்ரான்களையும் வழங்கி மற்றொரு அணுவுடன் அவற்றைப் பகிர்ந்து கொள்ளும் போது ஈதல் பிணைப்பு ஏற்படுகிறது.



ஈதல் பிணைப்பு

A என்ற அணு பிணைப்பில் ஈடுபடாத ஓர் எலெக்ட்ரான் இணையைத் தன்னிடம் கொண்டுள்ளது. தனது இணைதிறன் கூட்டில் ஆறு எலெக்ட்ரான்களை உடைய B என்ற அணுவிற்கு A இரு எலெக்ட்ரான்களை வழங்குகிறது. இவ்விரு எலெக்ட்ரான்களையும் A, B ஆகிய இரு அணுக்களும் பகிர்ந்து கொள்கின்றன. இவற்றுள் A எலெக்ட்ரான் வழங்கி என்றும் B எலெட்க்ரான் ஏற்பி என்றும் அழைக்கப்படும். எலெக்ட்ரான் பங்களிப்பில் மட்டும் வேறுபாடு உள்ளதேயன்றி, எலெக்ட்ரான்களைப் பகிர்ந்து கொள்ளும் தன்மையில் இந்தப் பிணைப்பு சகபிணைப்பை ஒத்ததேயாகும்.

ஈதல் பிணைப்பு ஏற்படத் தேவையான நன்னிலைகள்

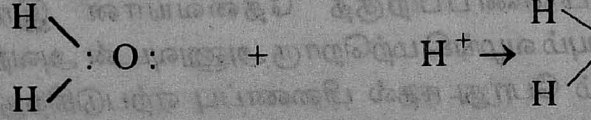
1. எலெக்ட்ரான் வழங்கியான அணுவில், பிணைப்பில் ஈடுபடாத தனித்த எலெக்ட்ரான் இணை இருக்க வேண்டும்.

2. எலெக்ட்ரான் ஏற்பியான அணுவில், எலெக்ட்ரான்களை ஏற்று இருத்திக் கொள்ள வெற்று எலெக்ட்ரான் ஆர்பிட்டால்கள் இருக்க வேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்

1. ஹைட்ரோனியம் அயனி (H_3O^+)

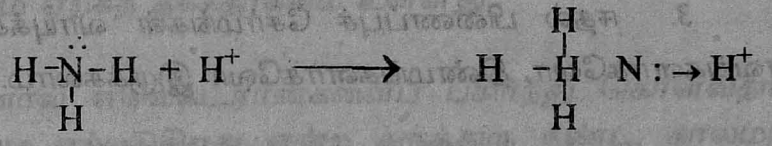
தனது இணைதிறன் கூட்டில் ஆறு எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்ட ஆக்ஸிஜன் அணு, நீர் மூலக்கூறில் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் இரண்டு சகபிணைப்பினை ஏற்படுத்திக் கொண்ட பின்பு, பிணைப்பில் ஈடுபடாத இரு தனித்த எலெக்ட்ரான் இணைகளைத் தன்னிடத்தே கொண்டுள்ளது. வெற்று s-ஆர்பிட்டாலைக் கொண்ட ஹைட்ரஜன் அயனி அதனை நெருங்கி வரும் போது, ஒரு தனித்த எலெக்ட்ரான் இணையை நீர் மூலக்கூறு அதற்கு வழங்குகிறது.



இதன் மூலம் ஹைட்ரோனியம் அயனி உண்டாகிறது.

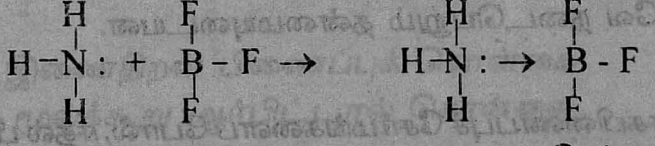
2. அமோனியம் அயனி

அமோனியா மூலக்கூறில் நைட்ரஜன் அணு, மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் சகபிணைப்புகளை ஏற்படுத்திக் கொண்ட பின், ஒரு தனித்த எலெக்ட்ரான் இணையைப் பெற்றுள்ளது. வெற்று s-ஆர்பிட்டாலை உடைய ஹைட்ரஜன் அயனிக்கு அந்தத் தனித்த எலெக்ட்ரான் இணையை வழங்குகிறது. இதன் மூலம் அமோனியம் அயனி உண்டாகிறது.



3. கூட்டுச் சேர்மங்கள்

அமோனியா மூலக்கூறிலுள்ள நைட்ரஜன் அணுவிலுள்ள ஒரு தனித்த எலெக்ட்ரான் இணையை, எலெக்ட்ரான் குறைபாடுடைய மூலக்கூறுகளுக்கு வழங்குவதன் மூலம் அமோனியாவிற்கும் எலெக்ட்ரான் குறைபாடுடைய மூலக்கூறுக்கும் இடையே கூட்டுச் சேர்மம் ஏற்படும். போரான் ட்ரைஃப்ளூரைடு ஓர் எலெக்ட்ரான் குறைபாடுடைய சேர்மம். இச்சேர்மம் எலெக்ட்ரான் ஏற்பியாகச் செயல்படும்.



கூட்டுச் சேர்மம்

ஈதல் பிணைப்புச் சேர்மங்களின் தன்மைகள்

1. ஈதல் பிணைப்புகள் அமைப்பில் அயனிப் பிணைப்பும் சகபிணைப்பும் ஒருங்கிணைந்துள்ள பிணைப்புகளாகும். எனவே ஈதல் பிணைப்புச் சேர்மங்களின் உருகுநிலைகளும்

கொதிநிலைகளும், பாகுத்தன்மையும், அயனிச் சேர்மங்களுடையதை விடக் குறைவாகவும், சக பிணைப்புச் சேர்மங்களுடையதை விட அதிகமாகவும் இருக்கும்.

2. சகபிணைப்புச் சேர்மங்களை விடக் கூடுதலாகவும், அயனிப்பிணைப்புச் சேர்மங்களை விடக் குறைவாகவும் இச்சேர்மங்கள் முனைவடைந்திருக்கும்.

3. ஈதல் பிணைப்புச் சேர்மங்கள் வாயுக்களாகவோ, திரவங்களாகவோ, திண்மங்களாகவோ இருக்கலாம்.

4. இவை நீர் போன்ற முனைவடைந்த கரைப்பான்களில் கரையாத தன்மையும், கரிமக் கரைப்பான்களான முனைவடையாத கரைப்பான்களில் கரையுந்தன்மையும் உடையன.

5. சகபிணைப்புச் சேர்மங்களைப் போல் இவை அயனியல்லாதவை. எனவே நீர்க்கரைசல் நிலையிலும், உருகிய நிலையிலும் கூட மின் கடத்துதிறன் பெற்றிருப்பதில்லை.

6. இவை பங்கு பெறும் வினைகள், மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நடைபெறும் வினைகளாதலால், மெதுவாகவே நடைபெறும் தன்மையுடையன.

7. சகபிணைப்புச் சேர்மங்களைப் போல், ஈதல் பிணைப்புச் சேர்மங்களும் நிலைப்புத் தன்மையுடையவை.

8. ஈதல் பிணைப்பு கட்டுறுதியானதும் திசைச் சார்புடையதுமாகும். எனவே, ஈதல் பிணைப்புச் சேர்மங்களில் அமைப்பு வச ஐசோமெரிசம் காணப்படும்.

வேதிப்பிணைப்பு II
Chemical Bonding - II

அயனிப்பிணைப்புகள் எலெக்ட்ரான்களின் இடப் பெயர்ச்சியால் ஏற்பட்டுள்ளன என்றும், அயனிகளிடையே வலுவான நிலைமின் ஈர்ப்பு விசை நிலவுகின்றது என்றும் கூறப்படும் கருத்துக்கள், மாறுபட்ட மின்னேற்ற முடைய துகள்களுக்கிடையே உள்ள ஈர்ப்பைப் பற்றிய கூலூம் விதியின் அடிப்படையில் கூறப்பட்டவை. இக்கருத்துரு எளிமை யானதாகவும் ஏற்கத் தக்கதாகவும் உள்ளது.

ஆனால் எலெக்ட்ரான்களைப் பகிர்ந்து கொள்வதால் சகபிணைப்பு ஏற்படுகிறது என்ற கருத்துரு நீண்ட காலமாக ஐயப்பாட்டிற்குரியதாகவே இருந்தது. இதன் அடிப்படையில்,

- சகபிணைப்பு எவ்வாறு உண்டாகிறது?
- மூலக்கூறில் எலெக்ட்ரான்கள் எவ்வாறு அமைந்துள்ளன?
- சகபிணைப்பின் பிணைப்பு ஆற்றல் என்ன?
- மூலக்கூறுகளின் வடிவம் என்ன?
- சகப்பிணைப்பின் பிணைப்பு ஆற்றல் என்ன?
- மூலக்கூறுகளின் வடிவம் என்ன?
- என்ற வினாக்களுக்குத் தக்க விளக்கம் கிடைக்கவில்லை. அலை இயக்க இயலின் அடிப்படையில் இரண்டு கொள்கைகள் முன் வைக்கப்பட்டன.

(i) இணைதிறன் பிணைப்புக் கொள்கை
(ii) மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கை

இணைதிறன் பிணைப்புக் கொள்கை (Valence Bond Theory)

1927-ம் ஆண்டு ஹீட்லர், லண்டன் (Heitler and London) ஆகியோரால் முன்வைக்கப்பட்டு, 1931-ம் ஆண்டு பாலிங், ஸ்லேட்டர் (Pauling and Slater) ஆகியோரால் மேலும் விரிவாக்கப்பட்டது இக்கொள்கையின் படி,

1. இணைகின்ற அணுக்களின் அணு ஆர்பிட்டால்கள், ஒன்றின் மேல் ஒன்று மேற்பொருந்துதலால் சகபிணைப்பு உண்டாகிறது.

2. மேற்பொருந்துகின்ற ஒவ்வொரு அணு ஆர்பிட்டாலிலும் இணை சேராத ஒற்றை எலெக்ட்ரான் இருக்க வேண்டும்.

3. இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களை உடைய ஈற்று ஆர்பிட்டால்களே மேற்பொருந்துதலில் ஈடுபடுகின்றன.

4. இரு அணு ஆர்பிட்டால்களும் மேற்பொருந்துவதன் மூலம் அவற்றிலுள்ள இரு எலெக்ட்ரான்களும் இடம் பெறும் ஒரு பிணைப்பு ஆர்பிட்டால் அல்லது மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் உண்டாகும்.

5. ஒரு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் இடம்பெறும் இரு எலெக்ட்ரான்களும் எதிரெதிர் சுழற்சியைப் பெற்றிருக்க வேண்டும்.

6. மேற்பொருந்துதலின் விளைவாக இரு அணுக்களுக்கும் இடையே அதிக பட்ச எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி இருக்கும்.

7. அணுக்களின் உட்கருக்களுக்கும், அணுக்களின் இடையில் குவிந்துள்ள எலெக்ட்ரான் மேகத்திற்கும் இடையே நிலவும் நிலைமின் விசையே அணுக்களைப் பிணைக்கும் விசையாகும்.

8. பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் மாறுபட்ட திசைகளில் சுழற்சியுடையவையாதலால் அவற்றின் காந்தப் புலங்கள் ஒன்றையொன்று ஈடுசெய்யும். இதனால் ஈர்ப்பு விசை உருவாகும்.

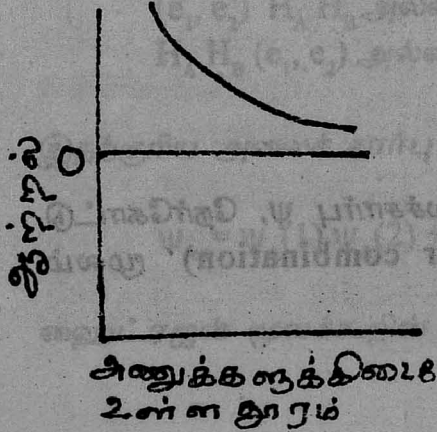
9. சகபிணைப்பின் வலிமையானது அணு ஆர்பிட்டால்கள் மேற்பொருந்துகின்ற அளவிற்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும்.

10. எத்திசையில் ஆர்பிட்டால்கள் செறிவடைகின்றனவோ அதுவே சகபிணைப்பிற்குரிய திசையாகும்.

11. ஒத்த நிலைப்புத் தன்மை பெற்ற ஆர்பிட்டால்களுள், சமச்சீரான s-ஆர்பிட்டாலை விட திசைச் சார்புடைய p-ஆர்பிட்டால்கள் மேற்பொருந்துவதால் ஏற்படும் பிணைப்பே வலிமை மிகுந்தது.

அணுக்கள் பிணைப்பில் ஈடுபடாமல் தனித்தனியாக இருக்கும் நிலையின் ஆற்றலை விட, அவை இணைந்து மூலக்கூறாக இருக்கும் நிலையின் ஆற்றல் குறைவு. எனவே பிணைப்பு உண்டாகும் போது ஆற்றல் வெளிவிடப்படும். ஒரு மோல் பிணைப்புகளை உண்டாக்கும்போது வெளிவிடப்படும் ஆற்றலே ஒரு மோல் பிணைப்புகளை முறிப்பதற்குத் தேவையான ஆற்றலுமாகும். இது பிணைப்பு முறிவு ஆற்றல் எனப்படும்.

அளவிடவியலா தூரத்திலிருக்கும் அணுக்களின் இடையே விலக்கு விசையோ ஈர்ப்பு விசையோ கிடையாது. ஆனால் அவை நெருங்கி வரும்போது ஈர்ப்பு விசைகள் செயல்படுவதால் ஆற்றல் குறையும். விலக்கு விசைகளும் ஈர்ப்பு விசைகளும் ஒன்றை ஒன்று ஈடு செய்யக் கூடிய தொலைவில் அணுக்கள் இருக்கும் போது, ஆற்றல் குறைந்த பட்ச மதிப்பைப் பெறும். பிணைப்பு ஏற்படுவதற்கு ஏற்ற தூரமும் ஆற்றலும் இவ்விடத்தில் இருக்கும். இதற்கு மேல் அணுக்கள் நெருங்கி வந்தால், விலக்கு விசைகள் மேலோங்கும். ஆற்றல் செங்குத்தாக உயரும்.



பிணைப்பில் பங்கு பெறும் இரு எலெக்ட்ரான்களும் ஒரே திசையில் சுழற்சி கொண்டிருந்தால், அணுக்களின் இடையே விலக்கு விசை மட்டுமே செயல்படும். நிலையாற்றல் வளைகோடு ஏறுமுகமாகவே இருக்கும். இரு அணுக்களுக்கும் இடையே பிணைப்பு ஏற்படாது.

ஆற்றல் மாற்றங்களுக்கான விளக்கம்

ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு உண்டாகும் செயல் மூலம் ஆற்றல் மாற்றங்கள் விளக்கப்படுகின்றன. ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் H_A, H_B என்ற இருபுரோட்டான்களும், e_1, e_2 என்ற இரு எலெக்ட்ரான்களும் உள்ளன. எலெக்ட்ரான் அலைப் பண்புடையது என்ற கருத்தின் அடிப்படையில், அதன் அலைவு ψ என்ற அலைச்சார்பின் மூலம் குறிக்கப்படுகிறது. அளவிடவியலா தொலைவில் அவை பிரிந்து இருக்கும்போது அவற்றின் ஆர்பிட்டால் அலைச்சார்புகள் $\psi_A(1)\ \psi_B(2)$ ஆகும். அமைப்பின் மொத்த அலைச் சார்பு

$$\psi_1 = \psi_A(1)\ \psi_B(2)$$

ψ என்ற அலைச் சார்பைப் பயன்படுத்தி இவ்வமைப்பின் ஆற்றலைக் கணக்கிட இயலும். இவ்வாறு கணக்கிடப்பட்ட ஆற்றல் மதிப்புகள், ஆய்வுகளின் மூலம் கண்டறியப் பட்டவற்றினின்றும் வேறுபட்டன. அதற்குக் காரணம், இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களினிடையே இரு எலெக்ட்ரான்களையும் வேறுபடுத்தி புனைவு கொள்ளப் பட்டுள்ளது. ஆனால் அவ்வாறு எலெக்ட்ரான்களை இனம் பிரித்துக் காண வியலாது.

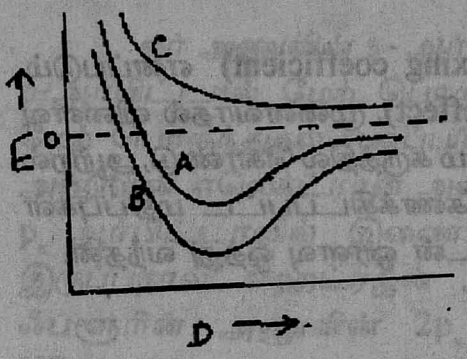
$$H_A(e_1).\ H_B(e_2) \qquad H_A(e_2).\ H_B(e_1)$$

ஆகிய இரு சாத்தியக் கூறுகள் உள்ளன. இதனடிப்படையில் அதே அமைப்பிற்கு மற்றொரு மொத்த அலைச் சார்பு

$$\psi_2 = \psi_A(2).\ \psi_B(1)$$

இவற்றிலிருந்து உண்மையான அலைச்சார்பு ψ, நேர்கோட்டு இணைப்பு விதி (Law of Linear combination) மூலம் கணக்கிடப்படும்.

(i) அலைச் சார்புகள் சீர்மையாக இணைக்கப்பட்டால் அமைப்பில் ஆற்றல் குறைந்து பிணைப்பு ஏற்படும் நிலை உண்டாகும்.



$\psi_b = \psi_1 + \psi_2$

$= \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)$

(வளைகோடு-B)

(ii) அலைச்சார்புகள் எதிர்ச்சீர்மையுடன் இணைக்கப்பட்டால், ஆற்றல் உயர்வு ஏற்படும் (வளைகோடுC). இந்நிலையில் பிணைப்பு ஏற்பட சாத்தியமில்லை.

$$\psi_a = \psi_1 - \psi_2$$

எனவே ψ_b என்பது சகபிணைப்பு அலைச்சார்பு; ψ_{cov}. என்றும் கூறப்படும்.

இதன் மூலம் கணக்கிடப்பட்ட ஆற்றல் மதிப்புகளும் ஆய்வின் மூலம் கண்டறியப்பட்ட மதிப்புகளும் இப்போதும் ஒத்திருக்கவில்லை.

இரு எலெக்ட்ரான்களும் ஒரே ஹைட்ரஜன் அணுவின் உட்கருவுடன் ஈர்ப்பு கொண்டிருந்தால், கீழ்க்காணும் அயனி அமைப்புகளும் சாத்தியமாகும்.

$(e_1, e_2)\ H_A H_B$ அல்லது $H_A^- H_B^+$

$H_A H_B\ (e_1, e_2)$ அல்லது $H_A^+ H_B^-$

இதற்குரிய அலைச் சார்பு

$$\psi_{ion} = \psi_A(1)\,\psi_A(2) + \psi_B(1)\,\psi_B(2)$$

ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறின் மொத்த அலைச்சார்பு

$$\psi_{H_2} = \psi_{cov} + \lambda\psi_{ion}$$

λ என்பது கலவை குணகம் (mixing coefficient) எனப்படும். மேலும் கவச விளைவு (Screening effect), முனைவாதல் விளைவு ஆகியவற்றுக்கான திருத்தங்களையும் கருத்தில் கொண்டு, ஆற்றல் கணக்கீடுகளைச் சீர்திருத்தினால், கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகள் ஆய்வில் பெறப்பட்ட மதிப்புகளுடன் ஓரளவு ஒத்து வந்தன.

மேற்பொருந்துதலின் வகைகள்

அணுக்களின் இணைதிறன் கூட்டில் இணைசேராத ஒற்றை எலெக்ட்ரானை உடைய ஆர்பிட்டால்கள் ஒன்றின் மீது ஒன்று மேற் பொருந்துவதால் சகபிணைப்பு ஏற்படுகிறது என்பது இணைதிறன் பிணைப்புக் கொள்கையாகும்.

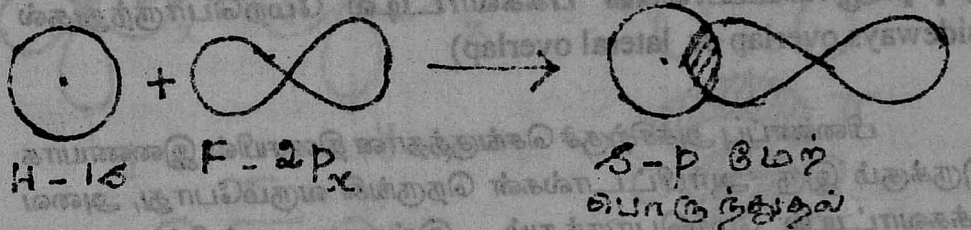
1. s-s மேற் பொருந்துதல்

ஓர் அணுவின் ஒரு s - ஆர்பிட்டாலின் மேல் மற்றோர் அணுவின் s ஆர்பிட்டால் மேற்பொருந்தி அதன் மூலம் சக பிணைப்பு உண்டானால், அது s-s மேற்பொருந்துதல் எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, ஹைட்ரஜன் அணுவில் ஓர் எலெக்ட்ரான் மட்டுமே உள்ளது. அதன் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^1$ ஆகும். மற்றொரு ஹைட்ரஜன் அணுவின் 1s ஆர்பிட்டாலின் மீது இது மேற்பொருந்தி ஓர் ஒற்றைச் சகபிணைப்பை ஏற்படுத்தும்.

இவ்வாறு H_2 மூலக்கூறு உண்டாகிறது. அணுக்கருக்கட்கிடையே உள்ள தூரம் 074A° ஆகும். இரு அணுக்கருக்களின் வழிச் செல்லும் நீள அச்சை ஒட்டி சமச்சீராக, நீள் வட்ட வடிவில் பிணைப்பு ஆர்பிட்டால் அமைந்துள்ளது.

2. s-p மேற்பொருந்துதல்

ஓர் அணுவின் s - ஆர்பிட்டால் மீது மற்றோர் அணுவின் p-ஆர்பிட்டால் மேற் பொருந்தி சகபிணைப்பு ஏற்படுதல் s-p மேற் பொருந்துதல் எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, ஃப்ளூரின் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2\ 2s^2\ 2p^1_x\ 2p^2_y\ 2p^2_z$ ஆகும். p_x ஆர்பிட்டாலில் இணை சேராத ஒற்றை எலெக்ட்ரான் இருப்பதால், ஹைட்ரஜன் அணுவின் 1s ஆர்பிட்டால் மீது ஃப்ளூரின் அணுவின் $2p_x$ ஆர்பிட்டால் மேற்பொருந்தி, HF மூலக்கூறை உண்டாக்கும்.



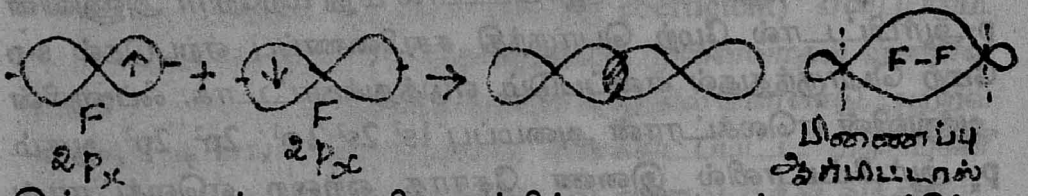
3. p-p மேற் பொருந்துதல்

p-ஆர்பிட்டால்களான p_x, p_y, p_z ஆகியவை புறவெளியில் ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக அமைந்த x, y, z அச்சுகளின் வழியே அமைந்திருக்கின்றன. எனவே இரு p ஆர்பிட்டால்கள் மேற்பொருந்தி, இரு அணுக்களுக்கிடையே சகபிணைப்பு ஏற்படுவது இரு வழிகளில் நிகழும்.

i) p-p ஆர்பிட்டால்கள் நேருக்கு – நேர் மேற் பொருந்துதல் (Head to Head overlap)

பிணைப்பில் ஈடுபடும் இரு அணுக்களின் உட்கருக்களின் வழிச் செல்லும் அச்சின் வழியே நெருங்கி வரும் p-ஆர்பிட்டால்கள் நேருக்கு நேர் மேற்பொருந்தும். நீளவாக்கில் மேற்பொருந்துதல் (linear overlap) என்றும் இதனைக் கூறலாம். எடுத்துக்காட்டாக, ஃப்ளூரின் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2\ 2s^2\ 2p^1_x\ 2p^1_y\ 2p^2_z$ ஆகும். F_2 மூலக்கூறு உண்டாவதற்கு, இரு ஃப்ளூரின் அணுக்களின் பாதி நிரம்பிய $2p_x$ ஆர்பிட்டால்கள்

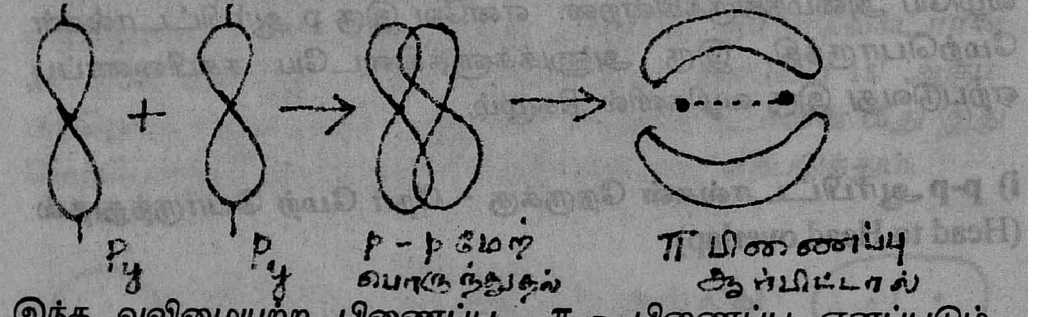
ஒன்றின் மீதொன்று நேருக்கு நேர் மேற்பொருந்தும். இதன் மூலம் வலிமையான σ சகபிணைப்பு ஏற்படும்.



இவ்வாறு உண்டான பிணைப்பில், அணு உட்கரு அச்சிற்கு செங்குத்தாக இரு எலெக்ட்ரான் -இலாத்தளங்கள் (nodal planes) அமைந்துள்ளன.

ii) p-p ஆர்பிட்டால்கள் பக்கவாட்டில் மேற்பொருந்துதல் (sideways overlap or lateral overlap)

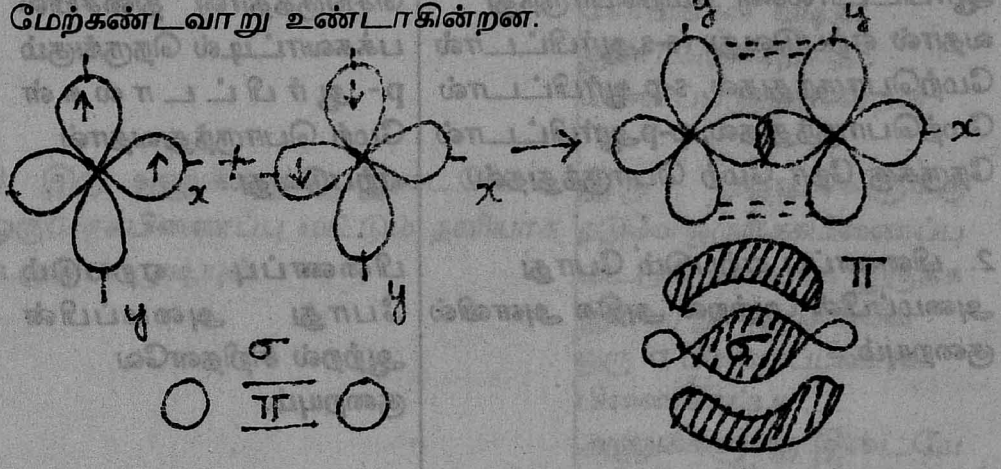
பிணைப்பு அச்சிற்குச் செங்குத்தான திசையில், இணையாக இருக்கும் இரு -ஆர்பிட்டால்கள் நெருங்கி வரும்போது, அவை பக்கவாட்டில் மேற்பொருந்தும். இவ்வாறு ஆர்பிட்டால்கள் மேற் பொருந்துதல் முழுமையாக இல்லாமல் அரைகுறையாக இருப்பதால், இதன் மூலம் உண்டாகும் பிணைப்பும் வலிமையற்றதாக இருக்கும்.



இந்த வலிமையற்ற பிணைப்பு π - பிணைப்பு எனப்படும். இவ்வாறு உண்டாகும் பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்கள் உட்கருக்கள் அமைந்த அச்சிற்கு மேலும் கீழுமாக அமைந்திருக்கும்.

எடுத்துக்காட்டாக, O_2 மூலக்கூறில் இந்தப் பிணைப்பு ஏற்பட்டிருப்பதைக் காணலாம். ஆக்ஸிஜனின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^2$ ஒவ்வொரு ஆக்ஸிஜன் அணுவிலும் இரண்டு பாதி நிரம்பிய p ஆர்பிட்டால்கள் உள்ளன (p_x, p_y)

p_x ஆர்பிட்டால்கள் நேருக்கு நேராக ஒன்றின் மீது ஒன்று மேற்பொருந்தும். இவ்வாறாக இரு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களுக்கு நடுவே ஒரு σ பிணைப்பு ஏற்படும். p_y ஆர்பிட்டால்கள் இணையாக இருப்பதால், அவை பக்கவாட்டில் மேற்பொருந்தும். இதன் மூலம் ஆக்ஸிஜன் அணுக்களுக்கு நடுவே ஒரு π பிணைப்பு ஏற்படும். ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறில் இரட்டைப் பிணைப்பு உள்ளது. அவற்றுள் ஒன்று σ பிணைப்பு, மற்றொன்று π பிணைப்பு. இவை மேற்கண்டவாறு உண்டாகின்றன.



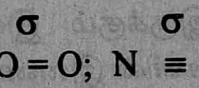
ஸிக்மா பிணைப்பும் ப்பை பிணைப்பும்

இரண்டு அணுக்களின் ஆர்பிட்டால்கள் அவற்றின் உட்கருக்களை இணைக்கும் அச்சின் வழியே ஒன்றை ஒன்று அணுகி மேற் பொருந்தினால் ஏற்படும் வலுவான பிணைப்பு ஸிக்மா (σ) பிணைப்பு எனப்படும். இப்பிணைப்பு, s-s ஆர்பிட்டால் மேற்பொருந்துதல் (H_2 மூலக்கூறு), s-p ஆர்பிட்டால் மேற்பொருந்துதல் (HF மூலக்கூறு), p-p ஆர்பிட்டால்கள் நேருக்கு நேர் மேற் பொருந்துதல் (F_2 மூலக்கூறு) ஆகியவற்றின் மூலம் ஏற்படுகிறது.

இரண்டு அணுக்களின் உட்கருக்களை இணைக்கும் அச்சிற்குச் செங்குத்தான திசையில் அமைந்த இணையான p-ஆர்பிட்டால்கள் பக்கவாட்டில் மேற்பொருந்தினால் ஏற்படும் வலுவற்ற சகபிணைப்பு ப்பை (π) பிணைப்பு எனப்படும். O_2, N_2 போன்ற மூலக்கூறுகளில் இவ்வகைப் பிணைப்பு காணப்படுகிறது

σ பிணைப்பிற்கும் π பிணைப்பிற்கும் இடையிலுள்ள வேறுபாடு

σ–பிணைப்பு	π–பிணைப்பு
1. உட்கருக்களை இணைக்கும் அச்சின் வழியே நெருங்கும் அணு ஆர்பிட்டால்கள் மேற்பொருந்து வதால் ஏற்படுவது. (s-sஆர்பிட்டால் மேற்பொருந்துதல், s-pஆர்பிட்டால் மேற்பொருந்துதல், p-pஆர்பிட்டால் நேருக்கு நேர் மேற் பொருந்துதல்)	உட்கருக்களை இணைக்கும் அச்சிற்குச் செங்குத்தான திசையில் பக்கவாட்டில் நெருங்கும் p-ஆர்பிட்டால்கள் மேற் பொருந்துவதால் ஏற்படுவது.
2. பிணைப்பு ஏற்படும் போது அமைப்பின் ஆற்றல் அதிக அளவில் குறையும்.	பிணைப்பு ஏற்படும் போது அமைப்பின் ஆற்றல் சிறிதளவே குறையும்.
3. வலுவான பிணைப்பு	வலுவற்ற பிணைப்பு.
4. p-ஆர்பிட்டால்களின் மேற் பொருந்துதல் நிகழும் போது ஒரு மடல் மட்டுமே பங்கு கொள்ளும்	p-ஆர்பிட்டால்கள் பக்கவாட்டில் மேற் பொருந்தும் பொழுது இரு மடல்களும் பங்கு கொள்ளும்.
5. இரு அணுக்கருக்களுக்கும் இடையே பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்கள் இடம் பெறும் நிகழ் தகவு அதிகமாகும்.	இரு அணுக்கருக்களுக்கும் இடையே பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்கள் இடம் பெறும் நிகழ் தகவு குறைவாகும்.
6. பிணைப்பு அச்சின் நெடுகிலும் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி சீர்மையாகப் பரவியிருக்கும்.	பிணைப்பு அச்சின் மேலும் கீழும் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி பரவி உள்ளது.

7. σ பிணைப்பின் அச்சை மையமாகக் கொண்டு மூலக்கூறு தடையின்றி சுழலும்.	π-பிணைப்பின் அச்சை மையமாகக் கொண்டு மூலக்கூறு சுழல்வது கட்டுப்படுத்தப் பட்டுள்ளது. இதன் காரணமாக, π– பிணைப்பை உடைய பல சேர்மங்கள் வடிவ ஐசோமெரிசத்தை வெளிப்படுத்துகின்றன.
8. இரு அணுக்களுக்கு இடையே ஒருσ-சகபிணைப்பு மட்டும் தனியாக உருவாக முடியும்.	இரு அணுக்களுக்கு நடுவே ஒரு πசகபிணைப்பு மட்டும் தனியாக இருக்க இயலாது. ஏற்கனவே ஒரு σ பிணைப்பினால் பிணைக்கப்பட்ட அணுக்களுக்கு இடையே ஒன்று அல்லது இரண்டு பிணைப்புகள் உண்டாகும். 
9. இனக்கலப்படைந்தஆர்பிட்டால் கள் மேற்பொருந்துதலாலும் σ-பிணைப்பு ஏற்படும்	இனக்கலப் படையாத p அல்லது d ஆர்பிட்டால்-கள் மேற்பொருந்துவதால் மட்டுமே π -பிணைப்பு ஏற்படும்.
10. பிணைப்பு நீளத்தையும் திசை யையும் நிர்ணயிக்கும்	π– பிணைப்பு உண்டாவதால் உட்கருக்களுக்கிடையே உள்ள தூரம் (பிணைப்பு நீளம்) குறையும்.

இனக்கலப்பாக்கல் (Hybridisation)

Be, B, C ஆகிய அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பின் அடிப்படையில் அவற்றின் இணைதிறன்கள் 0,1,2 ஆக இருக்க வேண்டும். ஆனால் நடைமுறையில் அவற்றின் இணைதிறன்கள் முறையே 2,3,4 ஆகும். இதற்கான காரணத்தை விளக்கவும், மூலக்கூறின் வடிவங்களை விளக்கவும், இனக்கலப்பாக்கல் என்ற கருத்துரு முன் மொழியப்பட்டது.

ஓர் அணுவில் உள்ள வெவ்வேறு ஆற்றலை உடைய ஆர்பிட்டால்களினிடையே ஆற்றல் மறுபங்கீடு செய்து, சமமான ஆற்றலை உடைய புதிய ஆர்பிட்டால்களைத் தோற்றுவிக்கும் செயல் இனக்கலப்பாக்கல் எனப்படும். புதிய ஆர்பிட்டால்களின் எண்ணிக்கை, இனக்கலப்பில் பங்கு கொள்ளும் ஆர்பிட்டால்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமாக இருக்கும்.

இனக்கலப்படையும் முறை

அணுக்களின் அடிமட்ட ஆற்றல் நிலையில், வெளிக் கூட்டில் இருக்கும் இணைசேரா ஒற்றை எலெக்ட்ரான்கள் அவ்வணுக்களின் இணைதிறன்களை நிர்ணயிக்கின்றன. ஆனால், கிளர்வுற்ற நிலையில், வெளிக் கூட்டில் இருக்கும் இணை எலெக்ட்ரான்கள், இணை பிரியும். அவற்றுள் ஒன்று, வெற்றிடமான, வேறு ஆற்றலுடைய ஆர்பிட்டாலுக்கு இடம் பெயரும். இதன் மூலம் இணைசேரா ஒற்றை எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும். இதுவே நடைமுறையில் காணப்படும் இணைதிறன்களுக்குக் காரணமாகும். எலெக்ட்ரான் இடம் பெயர்ந்த பின், ஆர்பிட்டால்களுக்கிடையே ஆற்றல் மறுபங்கீடு செய்யப்படுகிறது. இதன் காரணமாக, இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்கள் அனைத்தும் சமமான ஆற்றல் உடைய ஆர்பிட்டால்களில் இடம் பெறுகின்றன. இத்தகைய புதிய ஆர்பிட்டால்கள் இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்கள் எனப்படும்.

இனக்கலப்பாக்கலுக்கான விதிகள்

1. ஒரே அணு அல்லது அயனியில் உள்ள ஒத்த ஆற்றலை உடைய ஆர்பிட்டால்கள் மட்டுமே இனக்கலப்படையும்.

2. இனக்கலப்பில் பங்கு கொள்ளும் ஆர்பிட்டால்களின் எண்ணிகையானது புதிதாகத் தோற்றுவிக்கப்பட்டுள்ள ஆர்பிட்டால்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமாகும்.

3. இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களால் உண்டாகும் பிணைப்புகள், அவற்றோடு ஒப்பிடத்தக்க ஆற்றலை உடைய இனக்கலப்படையாத ஆர்பிட்டால்களால் உண்டாகும் பிணைப்புகளை விட வலிமையானவை.

4. இனக்கலப்பு வகையை அறிவதன் மூலம், மூலக்கூறின் வடிவத்தையும் பிணைப்புக் கோணங்களையும் பற்றி உரைக்க முடியும்.

5. இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களால் ஸிக்மா பிணைப்பை மட்டுமே உண்டாக்க முடியும். π பிணைப்புகளை உண்டாக்க முடியாது.

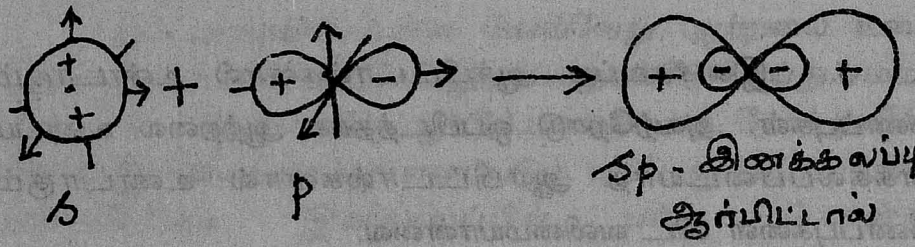
6. தூய மூல ஆர்பிட்டால்களை விட இனக்கலப்பு ஆர்விட்டால்கள் கூடுதல் ஆற்றலுடையவை.

7. இனக்கலப்படைந்த ஆர்பிட்டால்களில் எந்த ஆர்பிட்டால் மேலோங்கிய தன்மையுடையதோ, அதன் திசையிலேயே இனக்கலப்படைந்த ஆர்பிட்டால்கள் தம்மை நெறிப்படுத்திக் கொள்ளும்.

இனக்கலப்பு வகைகள்

1. sp இனக்கலப்பு

சரியான விகிதத்தில் ஒரு s-ஆர்பிட்டால் அலைச் சார்பும், ஒரு p ஆர்பிட்டால் அலைச் சார்பும் நேர்கோட்டு இணைப்பின் மூலம் இரண்டு sp இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால் அலைச் சார்புகளைத் தரும். இவ்வாறு உருவான sp-இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால் நேர்கோட்டு வடிவமுடையது.



sp - இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களின் தன்மைகள்

1. இவை s-ஆர்பிட்டாலின் பண்புகளையும் p-ஆர்பிட்டாலின் பண்புகளையும் பெற்றிருக்கும்.

2. p-ஆர்பிட்டாலின் அச்சிலேயே இரு -இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களும் 180° கோணத்தில் நீள்வசமாக அமைந்திருக்கும்.

3. இரு ஆர்பிட்டால்களும் சமமான ஆற்றலுடையவை.

4. அவற்றின் மூலாதார ஆர்பிட்டால்களான s, p ஆர்பிட்டால்களைவிட வலிமையுடையவை.

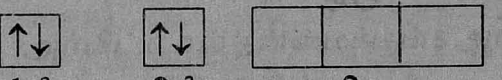
5. ஒவ்வொரு sp-இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டாலிலும் s - தன்மைக்கும் p - தன்மைக்கும் உள்ள விகிதம் 1:1 ஆகும்.

6. ஒவ்வொரு sp இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டாலும் ஒரு பெரிய மடலையும் ஒரு சிறிய மடலையும் உடையது.

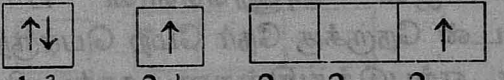
மூலதாரமான p-ஆர்பிட்டாலின் மடல்களை விட, கலப்பின மடலின் அளவு பெரியது. வினைகளில் ஈடுபடும் போது, பிற அணுக்களின் ஆர்பிட்டால் மீது பெரிய மடல் பெருமளவில் மேற்பொருந்தி, வலிமையான σ பிணைப்பை உண்டாக்கும்.

எடுத்துக்காட்டு: $BeCl_2$

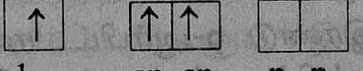
பெரிலியம் அணுவின் அடிமட்ட எலெக்ட்ரான் அமைப்பு



இவ்வமைப்பில் இணைசேரா ஒற்றை எலெக்ட்ரான் காணப்படவில்லை. ஆகவே, பெரிலியத்தின் இணைதிறன் பூஜ்யமாக இருக்கவேண்டும். கிளர்வுற்ற நிலையில் பெரிலியம் அணுவின் அமைப்பு

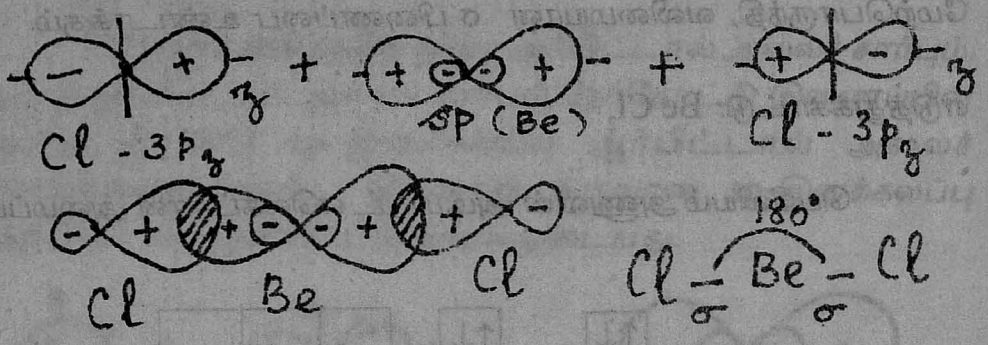


பாதி நிரம்பிய s-ஆர்பிட்டாலும் p-ஆர்பிட்டாலும் இனக்கலப்படைந்து இரு sp இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களைத் தரும். அவை ஒவ்வொன்றிலும் ஓர் ஒற்றை எலெக்ட்ரான் இருக்கும். எனவே பெரிலியத்தின் இணைதிறன் 2 ஆகும்.



இவ்விரு sp இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களும் இரண்டு குளோரின் அணுக்களின் பாதிநிரம்பிய $3p_z$ ஆர்பிட்டால்கள் மீது மேற்பொருந்தி இரண்டு Be-Cl சிக்மா பிணைப்புகளை

உண்டாக்குகின்றன. இப்பிணைப்புகளிரண்டும் 180° கோணத்தில், சமதளத்தில் உள்ளன. எனவே $BeCl_2$ மூலக்கூறு நேர்கோட்டு வடிவம் பெற்றுள்ளது.

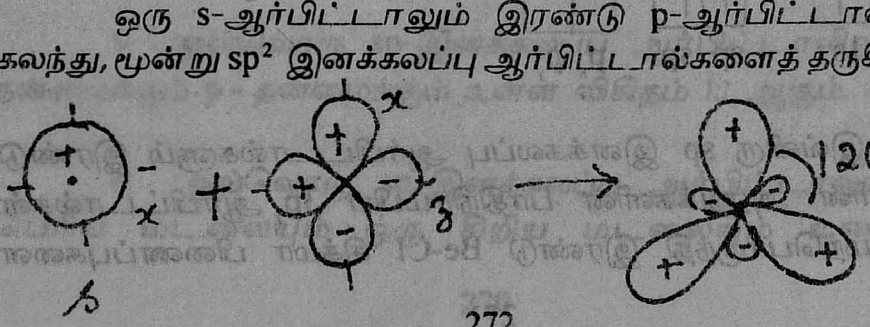


2) CO_2 மூலக்கூறு

கார்பன் டையாக்ஸைடு மூலக்கூறு நீள்வடிவம் கொண்டுள்ளதால், அதன் மைய அணுவான கார்பன் sp இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களைப் பெற்றிருக்க வேண்டும். கார்பன் அணுவின் இரண்டு sp இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களும் இரண்டு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களின் பாதி நிரம்பிய p-ஆர்பிட்டாலுடன் நேருக்கு நேர் மேற் பொருந்தி, இரண்டு σ பிணைப்புகளை ஏற்படுத்துகின்றன. கார்பனில் இனக்கலப் படையாது எஞ்சியிருக்கும் பாதி நிரம்பிய p-ஆர்பிட்டால்கள் ஒவ்வொன்றும் ஒவ்வொரு ஆக்ஸிஜன் அணுவின் p - ஆர்பிட்டாலுடனும் பக்கவாட்டில் மேற்பொருந்துவதன் மூலம் இரண்டு π பிணைப்புகளையும் ஏற்படுத்துகின்றன.

sp^2 இனக்கலப்பு

ஒரு s-ஆர்பிட்டாலும் இரண்டு p-ஆர்பிட்டால்களும் கலந்து, மூன்று sp^2 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களைத் தருகின்றன.



தன்மைகள்

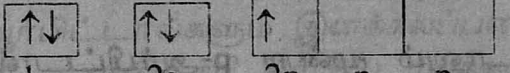
1. பிணைப்பில் பங்கேற்கும் p-ஆர்பிட்டால்கள் இருந்த தளத்திலேயே முக்கோண சமதள (trigonal pianar) வடிவில், ஒன்றுக்கொன்று 120° கோணத்தில் மூன்று sp^2 ஆர்பிட்டால்களும் அமைந்துள்ளன.

2. மூன்று ஆர்பிட்டால்களும் சமமான வடிவமைப்பும் ஆற்றலும் உடையன.

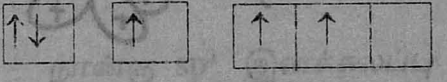
3. இவற்றில் p - ஆர்பிட்டால் தன்மைக்கும் s ஆர்பிட்டால் தன்மைக்கும் இடையிலுள்ள விகிதம் 2:1 ஆகும்.

எடுத்துக்காட்டு BCl_3 மூலக்கூறு

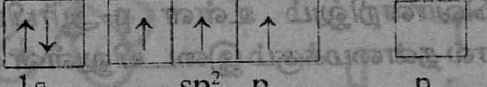
அடிமட்ட நிலையில் B அணுவின் எலெக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு



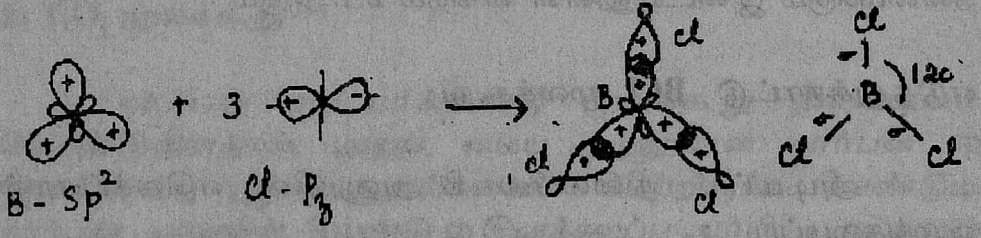
கிளர்வுற்ற நிலையில் B அணுவின் எலெக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு



பாதி நிரம்பிய நிலையிலுள்ள ஒரு s ஆர்பிட்டாலும், இரண்டு p-ஆர்பிட்டால்களும் இனக்கலப்படைந்து மூன்று sp^2 ஆர்பிட்டால்களைத் தரும். அவை ஒவ்வொன்றிலும் ஓர் ஒற்றை எலெக்ட்ரான் இருக்கும்.

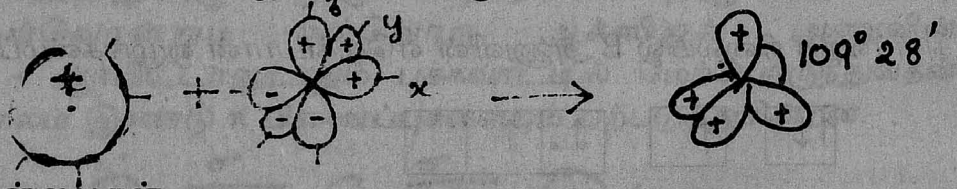


அடிமட்ட நிலையில் B அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பிலிருந்து, அதன் இணைதிறன் 'ஒன்று' ஆக இருக்க வேண்டுமென எதிர்பார்க்கப்பட்டது. ஆனால் இனக்கலப்படைந்த ஆர்பிட்டால்களிலுள்ள ஒற்றை எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையிலிருந்து, நடைமுறையில் அதன் இணைதிறன் 'மூன்று' ஆக இருப்பது விளங்குகிறது. இம் மூன்று sp^2 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களும், மூன்று குளோரின் அணுக்களின் பாதி நிரம்பிய $3p_z$ ஆர்பிட்டால்களின் மீது மேற்பொருந்தி, மூன்று B-Cl ஒற்றைச் சகபிணைப்புகளை உருவாக்குகின்றன. சம தளத்திலிருக்கும் மூன்று பிணைப்புகளுக்குமிடையே 120^0 கோணம் இருக்கும். இந்த மூலக்கூறு முக்கோண சமதளவடிவம் பெற்றிருக்கும்.



sp^3 இனக்கலப்பு

ஒரு s-ஆர்பிட்டாலும் மூன்று p-ஆர்பிட்டால்களும் கலந்து நான்கு sp^3 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களைத் தருகின்றன.



தன்மைகள்

1. இனக்கலப்படைந்த அணுவை மையமாகக் கொண்டு, நான்கு sp^3 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களும் ஓர் ஒழுங்கான நான்முகி அமைப்பின் முனைகளை நோக்கி நீண்டுள்ளன.

2. இவற்றினிடையே உள்ள கோணம $109^0 28'$ ஆகும்.

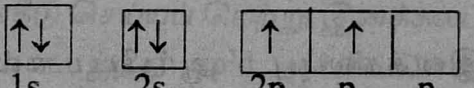
3. இவை ஒவ்வொன்றிலும் உள்ள p-ஆர்பிட்டால் தன்மைக்கும், s ஆர்பிட்டால் தன்மைக்கும் இடையிலுள்ள விகிதம் 3:1 ஆகும்.

தன்மைக்கும், s ஆர்பிட்டால் தன்மைக்கும் இடையிலுள்ள விகிதம் 3:1 ஆகும்.

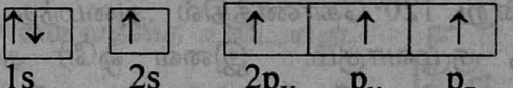
4. sp^3 ஆர்பிட்டால்களின் மேற்பொருந்தும் திறனே பிறவற்றை விடச் சிறந்ததாகும்.

எடுத்துக்காட்டு CH_4 மூலக்கூறு

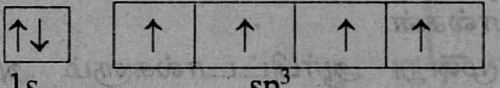
அடிமட்ட நிலையில் கார்பன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பின் இதன் அடிப்படையில் கார்பன் அணுவின் இணைதிறன் இரண்டு என எதிர்பார்க்கப்படுகிறது.



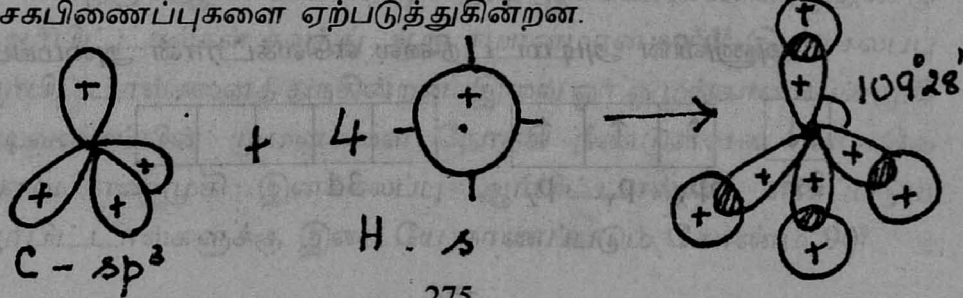
கிளர்வுற்ற நிலையில் கார்பன் அணுவில் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு



பாதி நிரம்பியுள்ள ஒரு s-ஆர்பிட்டாலும் மூன்று p-ஆர்பிட்டால்களும் இனக்கலப்படைந்து சமமான ஆற்றலை உடைய நான்கு sp^3 ஆர்பிட்டால்களைத் தருகின்றன.



நான்கு sp^3 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களிலும் நான்கு ஒற்றை எலெக்ட்ரான்கள் இருப்பதால் கார்பனின் இணைதிறன் 'நான்கு' என நடைமுறையில் காணப்படுகிறது. நான்கு sp^3 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களும் நான்கு H அணுக்களின் 1s ஆர்பிட்டால்கள் மீது மேற் பொருந்தி நான்கு σ-சகபிணைப்புகளை ஏற்படுத்துகின்றன.



பிணைப்புகளிடையே உள்ள கோணம் 109°28' ஆகும். மீத்தேன் மூலக்கூறு நான்முகி வடிவுடையது.

sp^3d இனக்கலப்பு

ஏறத்தாழ சமமான ஆற்றலை உடைய ஒரு s-ஆர்பிட்டால், மூன்று p-ஆர்பிட்டால்கள், ஒரு d-ஆர்பிட்டால் ஆகியவை கலந்து, ஐந்து sp^3d இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களைத் தருகின்றன. இவை முக்கோண இரு பிரமிடு வடிவமைப்பின் முனைகளை நோக்கி நீண்டுள்ளன.

தன்மைகள்

ஐந்து sp^3d இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களும் சமானமானவை அல்ல. இவை இரண்டு வகைப்படும்.

a) கிடைமட்ட சமதள முக்கோண ஆர்பிட்டால்கள்

ஒன்றுக் கொன்று 120° கோணத்தில் அமைந்த மூன்று ஆர்பிட்டால்கள் ஒரு குழுவாகும். இவை ஒரே தளத்தில் முக்கோண முனைகளை நோக்கி நீண்டுள்ளன. இவற்றைப் பயன்படுத்தி உண்டாகும் பிணைப்புகள் நடுவரைக் கோடுப் பிணைப்புகள் (equatorial bonds) எனப்படும்.

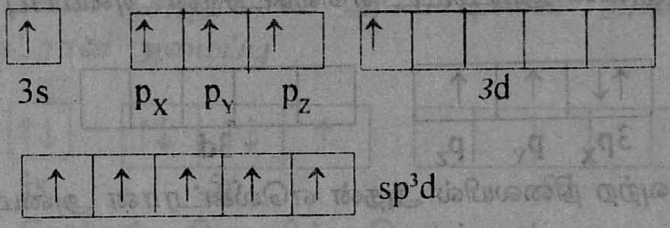
b) ஊடச்சு ஆர்பிட்டால்கள்

மேற்சொன்ன மூன்று ஆர்பிட்டால்களும் அமைந்த தளத்திற்குச் செங்குத்தாக அதன் மையத்தின் வழிச் செல்லும் அச்சில் இரண்டு ஆர்பிட்டால்கள் அமைந்துள்ளன. இவை மற்றொரு குழுவாகும். ஒன்றுக்கொன்று 180° கோணத்தில் இவை அமைந்துள்ளன.

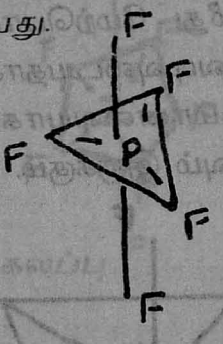
எடுத்துக்காட்டு: PF_5

P அணுவின் அடிமட்ட நிலை எலெக்ட்ரான் அமைப்பு

கிளர்வுற்ற நிலையில் அதன் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு



கிளர்வுற்ற நிலையில், பாதி நிரம்பிய நிலையில் உள்ள ஒரு s, மூன்று p --மற்றும் ஒரு d- ஆர்பிட்டால்கள் ஆற்றல் மறுபங்கீடு செய்யப் பெற்று இனக்கலப்படைகின்றன. இவ்வாறு உண்டான ஐந்து sp^3d ஆர்பிட்டால்களும் ஐந்து ஃப்ளூரின் அணுக்களின் p ஆர்பிட்டால்கள் மீது மேற் பொருந்தி ஐந்து சகபிணைப்புகளைத் தருகின்றன. ஆர்பிட்டால்கள் அமைந்துள்ள வகையின் அடிப்படையில், PF_5 மூலக்கூறு முக்கோண இரு பிரமிடு வடிவத்தை உடையது.



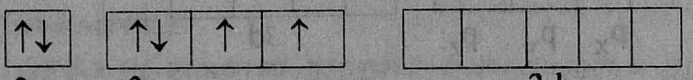
ஊடச்சில் அமைந்த பிணைப்புகளிடையே விலக்கு விசைகள் அதிகமாக இருப்பதால் அவற்றின் நீளங்கள் மற்ற மூன்று பிணைப்புகளின் நீளங்களை விட அதிகமாக உள்ளன

sp^3d^2 இனக்கலப்பு

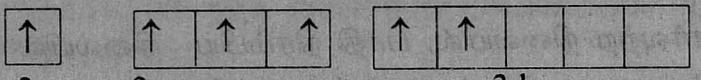
ஒரு s ஆர்பிட்டால், மூன்று p ஆர்பிட்டால்கள், இரண்டு d ஆர்பிட்டால்கள் கலந்து ஆறு சமானமான **sp^3d^2** இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களைத் தருகின்றன. இவை ஓர் ஒழுங்கான எண்முகி வடிவமைப்பின் முனைகளை நோக்கி நீண்டுள்ளன. எனவே இவை எண்முகி இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்கள் எனப்படும். ஆர்பிட்டால்களுக்கு இடையே காணப்படும் கோணம் 90^0

எடுத்துக்காட்டு: SF_6 மூலக்கூறு

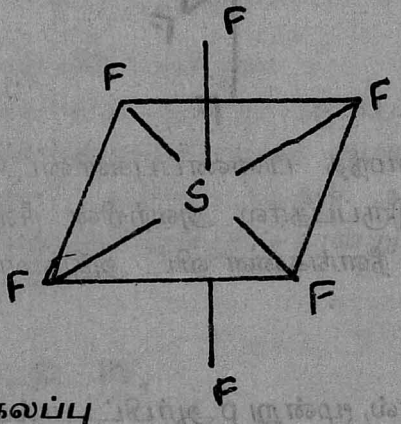
S அணுவின் அடிமட்ட எலெக்ட்ரான் அமைப்பு



கிளர்வுற்ற நிலையில் அதன் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு



கிளர்வுற்ற நிலையில் S அணுவில் ஆறு ஒற்றை எலெக்ட்ரான்கள் கொண்ட ஆர்பிட்டால்கள் உள்ளன. அவற்றை ஆற்றல் மறுபங்கீட்டின் மூலம் சம ஆற்றல் உடைய sp^3d^3 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களாக்கி, ஆறு ஃப்ளூரின் அணுக்களின் p ஆர்பிட்டால்கள் மீது மேற்பொருந்தச் செய்யலாம். SF_6 மூலக்கூறு எண்முகி வடிவுடையதாக இருக்கும். எல்லா S-F பிணைப்புகளும் சமமானவையாகவும், F-S-F பிணைப்புக் கோணங்கள் 90^0 ஆகவும் இருக்கும்.

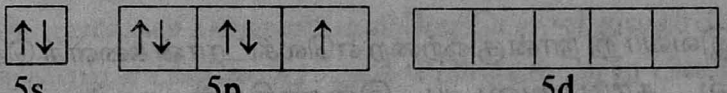


sp^3d^3 இனக்கலப்பு

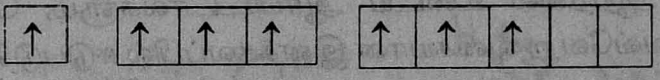
ஒரு s-ஆர்பிட்டால், மூன்று p-ஆர்பிட்டால்கள், மூன்று d ஆர்பிட்டால்கள் ஆகியவை கலந்து, ஆற்றல் மறுபங்கீட்டின் மூலம் சமமான ஆற்றலை உடைய ஏழு sp^3d^3 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களைத் தருகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு: IF_7 மூலக்கூறு

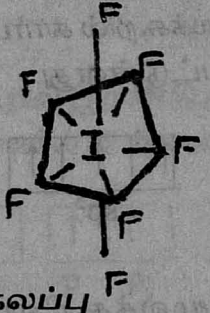
மைய அணுவான அயோடினின் அடிமட்டநிலை எலெக்ட்ரான் அமைப்பு



கிளர்வுற்ற நிலையில் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு

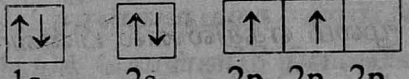


இனக்கலப்படைந்த ஏழு ஆர்பிட்டால்களும், ஏழு ஃப்ளூரின் அணுக்களின் p ஆர்பிட்டால்கள் மீது மேற்பொருந்தி IF_7 மூலக்கூறைத் தரும் இது ஐங்கோண இரு பிரமிடு (pentagonal bipyramid) வடிவத்தைப் பெற்றிருக்கும்.



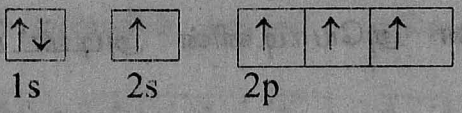
கார்பன் அணுவில் இனக்கலப்பு

கார்பன் அணுவின் அடிமட்ட நிலை எலெக்ட்ரான் அமைப்பு



இவ்வமைப்பின் அடிப்படையில் கார்பனின் இணைதிறன் இரண்டு என்று எதிர்பார்க்கப்படுகிறது. ஆனால் கார்பனின் நிலையான சேர்மங்கள் அனைத்திலும், அது நான்கு என்ற இணைதிறனை வெளிப்படுத்துகிறது.

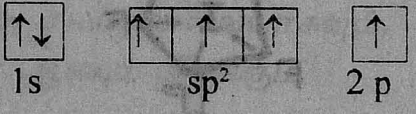
கிளர்வுற்ற நிலையில் கார்பனின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு



இவ்வாறு நான்கு ஒற்றை எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்ட நிலையில், கார்பனுடைய இணைதிறன் நான்கு என்பது நிறுவப்படுகிறது. ஒற்றை எலெக்ட்ரான்களை உடைய நான்கு வெவ்வேறு ஆற்றலை உடைய ஆர்பிட்டால்களும், தேவைக் கேற்றபடி வெவ்வேறு வகையான இனக்கலப்பில் ஈடுபடுகின்றன.

மீத்தேன் மூலக்கூறு உண்டாவதற்கு, கார்பன் அணுவில் sp^3 இனக்கலப்பு நிகழ்ந்துள்ளது என்று முன்னமேயே கூறப்பட்டுள்ளது.

எத்திலீன் மூலக்கூறில் கார்பன் அணுவில் sp^2 இனக்கலப்பு நடப்பதாக அறியப்பட்டுள்ளது.

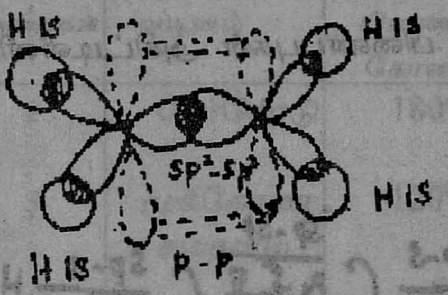


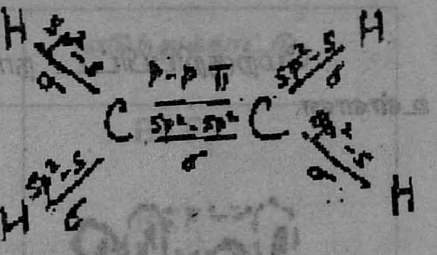
எத்திலீன் மூலக்கூறிலுள்ள இரண்டு கார்பன் அணுக்களிலும் ஒரே தளத்தில் அமைந்துள்ள மூன்று sp^2 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்கள் உள்ளன. மேலும் ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவிலும் இனக்கலப்படையாத தூய p-ஆர்பிட்டால் ஒன்றும் உள்ளது. இவற்றின் மூலம் எத்திலீனில் பின்வருமாறு பிணைப்புகள் ஏற்படுகின்றன.

i) இரண்டு கார்பன் அணுக்களுக்கும் நடுவே sp^2 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்கள் மேற்பொருந்துவதால் ஏற்பட்ட ஒரு σ பிணைப்பு.

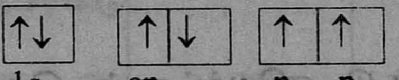
ii) ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவும் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் sp^2– s ஆர்பிட்டால்கள் மேற்பொருந்துவதால் ஏற்படுத்தும் நான்கு σ பிணைப்புகள்.

iii) இரண்டு கார்பன் அணுக்களிலுமுள்ள தூய p-ஆர்பிட்டால்கள் பக்கவாட்டில் மேற்பொருந்துவதால் ஏற்பட்ட ஒரு வலுவற்ற π பிணைப்பு. ஆக மொத்தம் ஆறு பிணைப்புகள் உண்டாகின்றன.





அசிட்டிலீன் மூலக்கூறில் இரண்டு கார்பன் அணுக்களும் sp இனக் கலப்படைந்த நிலையில் உள்ளன.



இரண்டு sp ஆர்பிட்டால்களில் இரண்டு ஒற்றை எலெக்ட்ரான்களும் இரண்டு இனக்கலப்படையாத தூயநிலையிலுள்ள p ஆர்பிட்டால்களில் இரண்டு ஒற்றை எலெக்ட்ரான்களுமாக கார்பன் நான்கு பிணைப்புகளை ஏற்படுத்திக் கொள்ளும் நிலையில் உள்ளது.

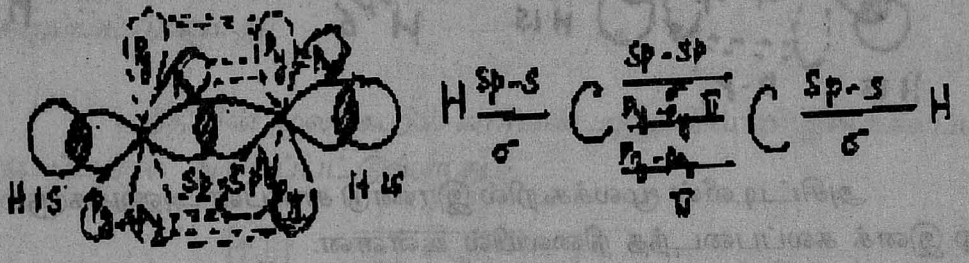
i) இரண்டு கார்பன் அணுக்களுக்கும் இடையில் sp ஆர்பிட்டால்கள் மேற்பொருந்துவதால் ஏற்படும் σ பிணைப்பு.

ii) இரண்டு கார்பன் அணுக்களும் ஒவ்வொன்றும் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவுடன் sp - s ஆர்பிட்டால் மேற்பொருந்துதல் மூலம் ஏற்படுத்தும் σ பிணைப்பு.

iii) sp -ஆர்பிட்டாலுக்கு 90^0 கோணத்தில் அமைந்த p_y ஆர்பிட்டால்கள் பக்கவாட்டில் மேற்பொருந்துவதால் இரு கார்பன் அணுக்களுக்கும் இடையே ஏற்படும் வலுவற்ற π பிணைப்பு.

iv) sp-ஆர்பிட்டாலுக்கும், p_y ஆர்பிட்டாலுக்கும் 90^0 கோணத்தில் அமைந்த p_z ஆர்பிட்டால்களுக்கும் இடையே பக்கவாட்டில் மேற்பொருந்துதல் நிகழ்வதால் இருகார்பன் அணுக்களுக்குமிடையே ஏற்படும் மற்றொரு வலுவற்ற பிணைப்பு.

மேற்குறிப்பிட்ட நான்கு பிணைப்புகள் அசிட்டிலீனில் உள்ளன.



இணைதிறன் கூடு எலெக்ட்ரான் இணை விலக்கல் கொள்கை (Valence shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) Theory)

எளிய சகபிணைப்புச் சேர்மங்களின் வடிவமைப்பை விளக்கும் பொருட்டு VSEPR கொள்கை அறிமுகப் படுத்தப்பட்டது. ஒவ்வொரு சகபிணைப்புச் சேர்மத்தின் மூலக்கூறிலும், ஒரு மைய அணு, பிற அணுக்களுடன் எலெக்ட்ரான் இணைகளாலான சகபிணைப்பின் மூலம் பிணைக்கப்பட்டுள்ளது.

1) மைய அணுவைச் சுற்றி அமைந்துள்ள எலெக்ட்ரான் இணைகளிடையே விலக்கு விசை நிலவும். ஒவ்வோர் எலெக்ட்ரான் இணையும் ஒன்றை விட்டொன்று விலகி, குறைந்த பட்ச விலக்கு விசையை உணரக் கூடிய இடத்தில் தன்னை இருத்திக் கொள்ளும். இதன் மூலம் மூலக்கூறு குறைந்த பட்ச ஆற்றலையும் அதிக பட்ச நிலைப்புத் தன்மையையும் எய்தும்.

2) மூலக்கூறு எந்த வடிவமெய்தினால் எலெக்ட்ரான் இணைகளிடையே குறைந்த பட்ச விலக்கு விசை நிலவும் வகையில் மைய அணு அமைந்திருக்க முடியுமோ, அந்தக் குறிப்பிட்ட வடிவத்தில் மூலக்கூறு இருக்கும்.

3) மூலக்கூறிலுள்ள மைய அணுவைச் சுற்றி பிணைப்பு எலெக்ட்ரான் இணைகள் மட்டுமே இருக்குமானால் மூலக்கூறு ஒழுங்கான வடிவமைப்பை பெற்றிருக்கும்.

இணைகள்	வடிவம்	பிணைப்புக் கோணம்	எடுத்துக்காட்டு
2.	நேர்கோடு	180^0	BeF_2
3.	முக்கோண சமதளம்	120^0	BCl_3
4.	நான்முகி	$109^028'$	CH_4
5.	முக்கோண இருபிரமிடு	$120^0, 90^0$	PCl_5
6.	எண்முகி	90^0	SF_6
7.	ஐங்கோண இருபிரமிடு	$72^0, 90^0$	IF_7

4. மைய அணுவைச் சுற்றி பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்கள் மட்டுமல்லாது, பிணைப்பில் ஈடுபடாத தனித்த இணை (lone pair) எலெக்ட்ரான்களும் உடனிருந்தால், மூலக்கூறு திரிபடைந்த அல்லது ஒழுங்கற்ற வடிவத்தைப் பெற்றிருக்கும்.

5. தனித்த இணை எலெக்ட்ரான்கள் பிணைப்பில் ஈடுபடாததால் ஒரு மையக்கருவின் கட்டுப்பாட்டில் மட்டும் உள்ளன. எனவே புறவெளியில் அவை அதிக இடத்தை ஆக்ரமிப்பதுடன், அதிக விலக்கு விசையையும்

வெளிப்படுத்துகின்றன. எனவே எலெக்ட்ரான் இணைகளுக்கு நடுவே நிலவும் விலக்கு விசை இறங்கு வரிசையில்,

தனித்த இணை-தனித்த இணை> தனித்த இணை - பிணைந்த இணை > பிணைந்த இணை-பிணைந்த இணை என்றவாறு அமைந்துள்ளது.

6. மைய அணுவைச் சுற்றி இடம் பெறும் தனித்த இணை எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை அதிகமானால், சகபிணைப்புக் கோணங்கள் குறுகுவதும் அதிகமாகும்.

மூல்க்கூறுகள்	CH_4	NH_3	H_2O
மைய அணுவைச் சுற்றியுள்ள தனித்த இணைகள்	0	1	2
பிணைப்புக் கோணம்	109.5°	107.5°	105.5°
கோணக் குறுக்கம்	0	2°	4°

7. மைய அணுவோடு இணைக்கப்பட்டுள்ள பிற அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் அதிகரித்தால் பிணைப்புக் கோணம் குறையும் எடுத்துக்காட்டு:

PI_3 - 102°
PBr_3 - 101.5°
PCl_3 - 100°

8. பல்பிணைப்புகள் இருப்பின், அவற்றால் மூலக்கூறின் வடிவத்தில் எந்த பாதிப்பும் ஏற்டாதெனினும் அவற்றுடன் தொடர்புடைய பிணைப்புக் கோணம் அகலமாகும்.

9. நிறைவாய் நிரம்பிய கூடுகளில் உள்ள எலெக்ட்ரான் இணைகளிடையே நிலவும் விலக்கு விசை, குறைவாய் நிரம்பிய

கூடுகளில் உள்ள எலெக்ட்ரான் இணைகளிடையே நிலவும் விலக்கு விசையை விட அதிகமாகும்.

நீரில் $\hat{H}OH$ - 105.5°

ஹைட்ரஜன் சல்பைடில் $\hat{H}SH$ - 92.2°

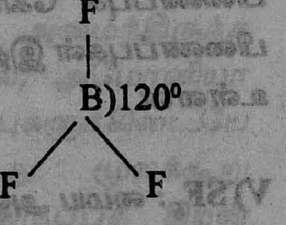
மூலக்கூறுகளின் அமைப்புகள்

I பிணைந்த எலெக்ட்ரான்களை மட்டும் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் வடிவங்கள்

i) $BeCl_2$: மைய அணுவான பெரிலியம் இரு குளோரின் அணுக்களுடன் இரு சகபிணைப்புகள் மூலம் இணைக்கப் பட்டுள்ளதால், அதனைச் சுற்றி இடம் பெறும் பிணைந்த எலெக்ட்ரான் இணைகளின் எண்ணிக்கை இரண்டு. இவை குறைந்த பட்ச விலக்கு விசையை உணரும் பொருட்டு விலகி இருக்கக்கூடிய பிணைப்புக் கோணம் 180° ஆகும். எனவே மூலக்கூறு நேர்கோட்டு அமைப்பைப் பெற்றிருக்கும்.

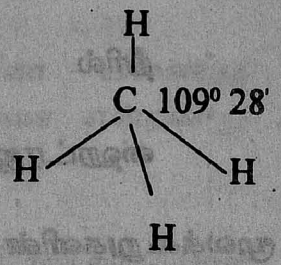
$Cl \overset{180^0}{\frown} Be - Cl$

ii) BF_3 : மைய அணுவான போரான் மூன்று ஃப்ளூரின் அணுக்களுடன் மூன்று சகபிணைப்புகள் மூலம் இணைக்கப் பட்டுள்ளதால், அதனைச் சுற்றி இடம்பெறும் பிணைந்த எலெக்ட்ரான் இணைகளின் எண்ணிக்கை மூன்று. இவை 120° கோணத்தில் விலகி இருந்தால் மட்டுமே குறைந்த பட்ச விலக்குவிசையைப் பெற முடியும். எனவே மூலக்கூறு முக்கோண சமதள அமைப்பைப் பெற்றுள்ளது.

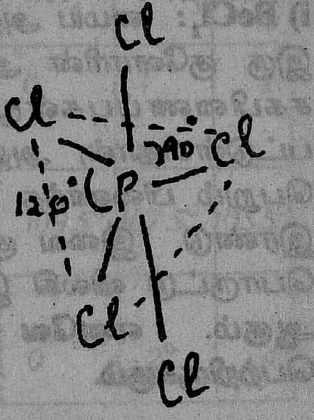


iii) CH_4 : மைய அணுவான கார்பன் நான்கு அணுக்களுடன் சகபிணைப்பால் இணைக்கப்பட்டிருப்பதால், நான்கு இணை

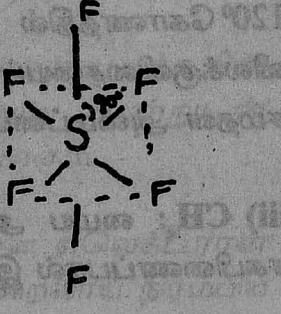
எலெக்ட்ரான்கள் அதனைச் சூழ்ந்துள்ளன.மூலக்கூறு நான்முகி அமைப்பைப் பெற்றிருக்கும் போது மட்டுமே இவற்றிடையே குறைந்த பட்ச விலக்கு விசை நிலவ முடியும். எனவே மீத்தேன் மூலக்கூறு ஒழுங்கான நான்முகி வடிவைப் பெற்றுள்ளது. பிணைப்புக் கோணம் 109° 28' ஆகும்.



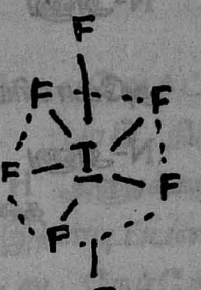
iv) PCl_5: மைய அணுவான பாஸ்பரஸ் ஐந்து குளோரின் அணுக்களுடன் இணைந்திருப்பதால், அதனைச் சுற்றி ஐந்து இணை எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன. VSEPR கொள்கைப்படி இவை ஐந்தும் மூலக்கூறானது முக்கோண இரு பிரமிடு (Trigonal bipyramid) வடிவத்தைப் பெறும் படியாகத் தம்மைப் புறவெளியில் நெறிப் படுத்திக் கொள்ளும். இதன் மூலம் அவற்றினிடையே குறைந்தபட்ச விலக்கு விசை நிலவும். முக்கோணச் சமதளத்தில் அமைந்துள்ள பிணைப்புகளுக்கு இடையே பிணைப்புக் கோணம் 120° ஆகவும், ஊடச்சாகச் செல்லும் பிணைப்புகள் இத்தளத்துடன் ஏற்படுத்தும் கோணம் 90° ஆகவும் உள்ளன.



V) SF_6: மைய அணுவான சல்பரைச் சுற்றி இம்மூலக்கூறில் ஆறு இணை எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன. மூலக்கூறு எண்முகி வடிவமைப்பைப் பெற்றிருக்கும் போது, எலெக்ட்ரான் இணைகளிடையே குறைந்த பட்ச விலக்கு விசை நிலவும். எல்லா பிணைப்புக் கோணங்களும் சமமாக 90° மதிப்பைப் பெற்றுள்ளன.



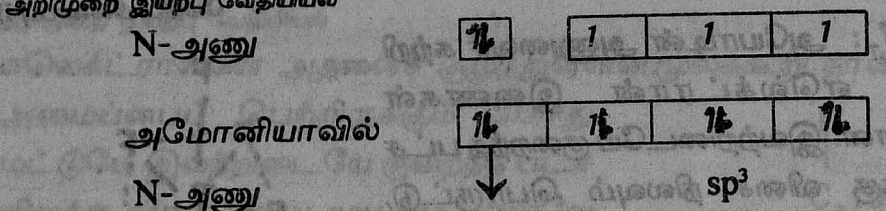
vi) IF_7 : அயோடின் அணுவைச் சுற்றி ஏழு எலெக்ட்ரான் இணைகள் உள்ளன. இவற்றிடையே குறைந்த பட்ச விலக்கு விசை நிலவும் பொருட்டு, மூலக்கூறு ஏற்றுக் கொள்ளும் அமைப்பு ஐங்கோண இரு பிரமிடு வடிவமாகும். ஐங்கோணச் சமதளத்தில் அமைந்துள்ள பிணைப்புகளுக்கிடையே உள்ள கோணம் 72^0 ஆகும். ஊடச்சாகச் செல்லும் இரு பிணைப்புகளுக்கும் ஐங்கோண சமதளத்திற்கும் இடையிலுள்ள கோணம் 90^0 ஆகும்.



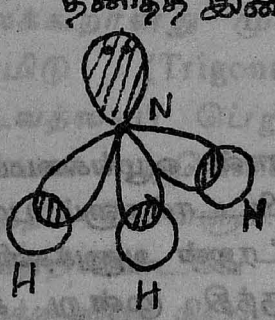
பிணைந்த எலெக்ட்ரான் இணையும், தனித்த எலெக்ட்ரான் இணையும் உடைய மூலக்கூறுகளின் வடிவங்கள்

i) அமோனியா (NH_3)

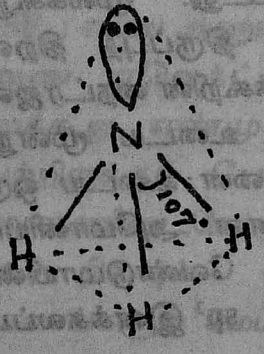
நைட்ரஜன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு $1s^2\ 2s^2\ 2p^1_x\ 2p^1_y\ 2p^1_z$ இதில் மூன்று p ஆர்பிட்டால்களும் பாதி நிரம்பிய நிலையில் உள்ளன; மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் 1s ஆர்பிட்டால்களுடன் மேற்பொருந்தி மூன்று சக பிணைப்புகளைத் தருகின்றன. புறவெளியில் p - ஆர்பிட்டால்கள் அமைந்துள்ளபடி, மூன்று N-H பிணைப்பு களும் ஒன்றுக்கொன்று 90° கோணத்தில் அமைந்திருக்க வேண்டும். ஆனால் எக்ஸ்-கதிர் ஆய்வுகளில், அமோனியா மூலக்கூறின் வடிவம் பிரமிடு என்றும், பிணைப்புகளுக்கிடையே உள்ள கோணம் 107° என்றும் அறியப்பட்டது. மூலக்கூறு சமச்சீரற்றதாகவும், அதிக இரு முனைத் திருப்புத் திறன் உடையதாகவும் உள்ளது. அமோனியா மூலக்கூறின் நைட்ரஜன் அணுவில், பிணைந்த எலெக்ட்ரான்களை உடைய மூன்று ஆர்பிட்டால்களும், தனித்த எலெக்ட்ரான்களை உடைய ஒரு ஆர்பிட்டாலும் இணைதிறன் கூட்டில் உள்ளன. அமோனியா மூலக்கூறு பிரமிடு வடிவைப் பெற்றிருக்க வேண்டுமாயின், இந்நான்கு ஆர்பிட்டால்களுக்குமிடையே sp^3 இனக்கலப்பு நிகழ்ந்திருக்க வேண்டும்.



இனக்கலப்படைந்த நான்கு ஆர்பிட்டால்களுள் மூன்று பாதிநிரம்பிய ஆர்பிட்டால்கள் ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் ஆர்பிட்டால்களுடன் மேற்பொருந்துகின்றன. எனவே இந்த மூன்று பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களில் பிணைந்த எலெக்ட்ரான்களும், எஞ்சிய ஒரு ஆர்பிட்டாலில் தனித்த இணை எலெக்ட்ரான்களும் இருக்கும்.

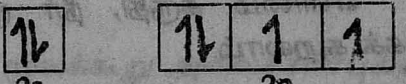


sp^3 இனக்கலப்படைந்த ஆர்பிட்டால்கள் நான்முகி வடிவில் அமைந்திருக்க வேண்டும். பிணைந்த எலெக்ட்ரான்களினிடையே விலக்கு விசை குறைவாக இருக்கும் வகையில், நான்முகி வடிவம் அடையப்பட வேண்டுமென்றாலும், தனித்த எலெக்ட்ரான் களுக்கும் பிணைந்த எலெக்ட்ரான் களுக்குமிடையே உள்ள விலக்கு விசை அதிகமாக இருப்பதால், ஒழுங்கான நான்முகி வடிவமின்றி மூலக்கூறு உருத்திரிபடையும். பிணைப்பு களுக்கிடையே உள்ள கோணம் 109° 28' இல்லாமல் குறுகி 107° ஆகும். இதன் விளைவாக, ஒரு முக்கோணத் தளமுடைய பிரமிடின் மையத்தில் N அணு அமைந்துள்ளது. முக்கோணத்தளத்தின் முனைகளில் H அணுக்கள் அமைந்துள்ளன. பிரமிடின் உச்சத்தில் N அணுவின் தனித்த எலெக்ட்ரான் இணை இடம் பெற்றுள்ளது.

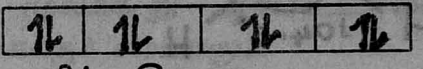


ii) நீர் மூலக்கூறு

மைய அணுவான ஆக்ஸிஜனின் எலெக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு $1s^2\ 2s^2\ 2p^2_x\ 2p^1_y\ 2p^1_z$ ஆகும். பாதி நிரம்பிய p-ஆர்பிட்டால்களைப் பயன்படுத்தி, இரு H அணுக்களுடன் இரு சக பிணைப்புகளை ஏற்படுத்தியுள்ளது. இதனடிப்படையில் எதிர்பார்ப்பதைப் போல் நீர் மூலக்கூறு நேர்கோட்டு அமைப்புடனும் முனைவடையாத தன்மையுடனும் இல்லாமல், வளைந்த அமைப்புடனும் முனைவடைந்த தன்மையுடனும் உள்ளது. இதை விளக்குவதற்கு ஆக்ஸிஜன் அணுவில் இனக்கலப்பு நிகழ்வதாகக் கருதப்படுகிறது.

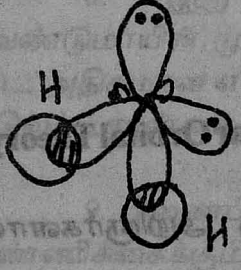


sp^3 இனக்கலப்பு



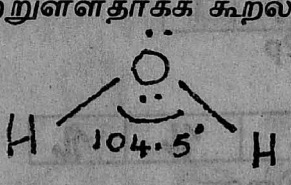
தனித்த இணை எலெக்ட்ரான்கள்

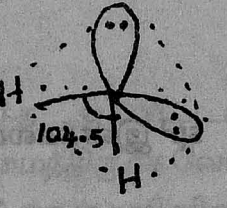
இனக்கலப்படைந்து, பாதி நிரம்பிய நிலையிலுள்ள இரண்டு ஆர்பிட்டால்கள் மீது ஹைட்ரஜன் அணுவின் 1sஆர்பிட்டால்கள் மேற்பொருந்தி, வேதிப்பிணைப்பை ஏற்படுத்துகின்றன. இவ்வாறாக, நீர் மூலக்கூறில், ஆக்ஸிஜன் அணுவைச் சுற்றி, பிணைந்த எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்ட இரு ஆர்பிட்டால்களும், தனித்த இணை எலெக்ட்ரான்களை உடைய இரு ஆர்பிட்டால்களும் நான்முகி வடிவில் அமைந்துள்ளன.



பிணைந்த எலெக்ட்ரான் களுக்கிடையே குறைந்த பட்ச விலக்கு விசை இருக்கும் வகையில் நான்முகி அமைப்பு ஏற்படக் கூடும் என்றாலும், இம்மூலக்கூறில் மேலும் இரு வகை விலக்கு விசைகள் செயல்படுகின்றன. முன்னதை விட வலுவாக, பிணைந்த எலெக்ட்ரான்கள்-தனித்த இணை

எலெக்ட்ரான்களுக் கிடையேயும், தனித்த இணை-தனித்த இணை எலெக்ட்ரான்களுக் கிடையேயும் விலக்கு விசைகள் நிலவுகின்றன. எனவே பிணைப்புகளுக்கிடையே உள்ள கோணம் $109^0 28'$ ஆக இல்லாமல் $104^0 30'$ ஆகக் குறுகி உள்ளது. அமோனியாவில் காணப்படாத தனித்த இணை-தனித்த இணை எலெக்ட்ரான்களுக்கிடையேயான விலக்கு விசை இங்கு காணப்படுவதால், கோணக் குறுக்கம் அமோனியாவில் உள்ளதை விட நீரில் அதிகமாக உள்ளது. நீரும் பிரமிடு வடிவுடையதாகக் கூறப்படுகிறது. முக்கோணச் சமதளத்தின் இரு முனைகளில் H அணுக்கள் அமைந்துள்ளன. மையத்திலுள்ள ஆக்ஸிஜன் அணுவின் தனித்த இணை எலெக்ட்ரான்களை உடைய ஆர்பிட்டால்கள் பிரமிடின் மற்ற இரு முனைகளை நோக்கி நீண்டுள்ளன. எளிமை கருதி, நீர் மூலக்கூறு V-வடிவம் பெற்றுள்ளதாகக் கூறலாம்.





இணைதிறன் பிணைப்புக் கொள்கையின் வரையறைகள்

1. இக்கொள்கை ஈதல் பிணைப்பை விளக்கவில்லை.

2. ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறின் பாராகாந்தத் தன்மையை விளக்கவில்லை.

3. H_2^+ போன்ற அயனிகளோ, ஒற்றைப்படை எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளோ உண்டாகும் விதம் பற்றி விளக்கவில்லை.

மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கை (Molecular Orbital Theory)

முல்லிக்கன், ஜோன்ஸ் ஆகிய இரு அறிஞர்களால் இக்கொள்கை முன்மொழியப்பட்டது.

1. இரு அணுக்கள் ஒன்றை ஒன்று நெருங்கி வரும் போது

அவற்றின் அணு ஆர்பிட்டால்கள் கலந்து, மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களைத் தோற்றுவிக்கின்றன. மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் உண்டானதும், அணு ஆர்பிட்டால்கள் தம் தனித்தன்மையை இழந்து விடுகின்றன.

2. மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலின் அலைச்சார்பு ψ என்று குறிக்கப்படுகிறது.

3. ψ^2 என்பது எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியைக் குறிக்கிறது.

4. ஒவ்வொரு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலுக்கும் அதன் ஆற்றலையும் வடிவமைப்பையும் நிர்ணயிக்கும் குவாண்டம் எண்கள் உண்டு.

5. ஒவ்வொரு மூலக்கூறு அலைச்சார்புக்கும் குறிப்பிட்ட ஆற்றல் மதிப்பு உள்ளது. மூலக்கூறின் மொத்த ஆற்றலென்பது எலெக்ட்ரான்கள் நிரம்பிய மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல்களின் கூட்டுத் தொகைக்குச் சமமாகும்.

6. மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் எண்ணிக்கை, அவை உருவாவதற்குக் காரணமான அணு ஆர்பிட்டால்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமாக இருக்கும்.

7. ஒரு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால், பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலாகவோ (bonding orbital), முரண் பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலாகவோ (anti bonding orbital) பிணைப்பில்லா ஆர்பிட்டாலாகவோ (non-bonding orbital) இருக்கும்.

8. இரு அணுக்களுக்கிடையே பிணைப்பு ஏற்பட வேண்டுமாயின், முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களில் இருப்பதை விட அதிகமான எண்ணிக்கையில் பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களில் எலெக்ட்ரான்கள் இருக்க வேண்டும்.

9. பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கைக்கும் முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கைக்கும் இடையிலுள்ள

வேறுபாட்டின் பாதி மதிப்பு, மூலக்கூறிலுள்ள சகபிணைப்புகளின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமாகும்.

10. மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் உள்ள ஒவ்வொரு எலெக்ட்ரானும் மூலக்கூறில் உள்ள எல்லா உட்கருக்களுக்கும் சொந்தமாகும்.

11. σ, π. δ மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் என்று மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் பெயரிடப்பட்டுள்ளன.

12. மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் அவற்றின் ஆற்றலின் ஏறுவரிசைக்கேற்ப ஒவ்வொன்றாக நிரம்புகின்றன. ஆற்றலின்

ஏறு வரிசை

$$\sigma(1s) < \sigma^*(1s) < \sigma(2s) < \sigma^*(2s) < \sigma(2p) < \begin{bmatrix} \pi_y(2p) \\ \pi_z(2p) \end{bmatrix} < \begin{bmatrix} \pi^*_y(2p) \\ \pi^*_z(2p) \end{bmatrix} < \sigma^*(2p)$$

* குறியிடப்பட்டவை முரண் பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களைக் குறிக்கும்.

13. ஒவ்வொரு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலிலும் மாறுபட்ட திசையில் சுழற்சி உடைய இரு எலெக்ட்ரான்கள் இடம்பெறும்.

14. சம ஆற்றலை உடைய ஆர்பிட்டால்கள் எலெக்ட்ரான்களால் நிரப்பப்படும்போது ஹுண்ட் விதி (Hund's rule) பின்பற்றப்படும். அதாவது, சம ஆற்றலை உடைய ஆர்பிட்டால்கள் ஒவ்வொன்றிலும் முதலில் ஒவ்வொரு எலெக்ட்ரான் இடம் பெறும் எல்லா ஆர்பிட்டாலுக்கும் ஒரு எலெக்ட்ரான் வீதம் கிடைத்த பின், அவற்றுக்கு இணை சேர்த்தல் நடைபெறும்.

15. ஒரு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் இடம் பெறும் எலெக்ட்ரானின் சுழற்சி +1/2 அல்லது -1/2 ஆக இருக்கும்.

அணு ஆர்பிட்டாலுக்கும் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலுக்கும் இடையே உள்ள வேறுபாடு

அணு ஆர்பிட்டாலைப் போன்றே, மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலும் எதிரெதிர் சுழற்சியுடைய இரு எலெக்ட்ரான்களைப் பெற்றுள்ளது. ஆனால், அணு ஆர்பிட்டாலில் உள்ள எலெக்ட்ரான் நேர்மின் சுமையுடைய ஓர் அணு உட்கருவின் கட்டுப்பாட்டில் இருக்கும். மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் உள்ள எலெக்ட்ரான், மூலக்கூறிலுள்ள அனைத்து அணுக்களின் உட்கருக்களின் கட்டுப்பாட்டிலும் இருக்கும். சுருக்கமாக, அணு ஆர்பிட்டால் ஒற்றை மையம் கொண்டதென்றும், மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் பல்மையம் கொண்டதென்றும் கூறலாம்.

அணு ஆர்பிட்டால்களின் நேர்கோட்டு இணைப்புத் தத்துவம் (Linear Combination of Atomic Orbitals - LCAO)

மூலக்கூறு பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களும், முரண் பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களும் உருவாக்கப்படுவதற்கு அணு ஆர்பிட்டால்களின் நேர்கோட்டு இணைப்புத் தத்துவம் பயன்படுத்தப்படுகிறது. பிணைப்பில் ஈடுபடும் அணு ஆர்பிட்டால்களின் அலைச் சார்புகளின் நேர்மறை இணைப்பு அல்லது எதிர்மறை இணைப்பின் மூலம் இவற்றைப் பெறலாம். ψ_A என்னும் அலைச் சார்பை உடைய A என்னும் அணுவின் அணு ஆர்பிட்டாலும், ψ_B என்னும் அலைச் சார்பை உடைய B என்னும் அணுவின் அணு ஆர்பிட்டாலும் இணைவதால் உண்டான மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலின் அலைச் சார்பு ψ எனில்,

$$\psi = \psi_A \pm \psi_B \ldots\ldots (1)$$

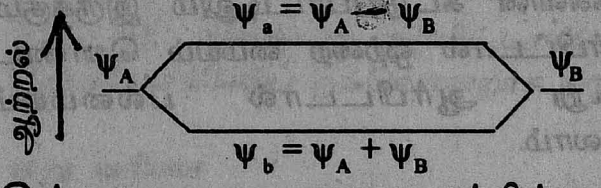
ψ_A ψ_B ஆகியவற்றின் நேர்கோட்டு இணைப்பு இரு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களைத் தரும். இவற்றுள்

ஒன்று பிணைப்பு ஆர்பிட்டால் $\psi_b = \psi_A + \psi_B \ldots.(2)$

மற்றொன்று முரண் பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்,

$$\psi_a = \psi_A - \psi_B \quad \ldots.(3)$$

இவற்றுள் A, B ஆகியவற்றின் அணு ஆர்பிட்டால்களை விட, பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலின் ஆற்றல் குறைவு. எனவே இதன் உருவாக்கம் நிலையான AB என்ற மூலக்கூறு உண்டாக வழி வகுக்கும். ஆனால், அணு ஆர்பிட்டால்களை விட, முரண் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலின் ஆற்றல் அதிகம்.



இவ்வாறாக, அணு ஆர்பிட்டால்களின் நேர்மறை இணைப்பின்(addition) மூலம் ψ_b மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலையும், எதிர்மறை இணைப்பின்(subtraction) மூலம் ψ_a மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலையும் பெறலாம்.

பிணைப்பு மற்றும் முரண் பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களில் எலெக்ட்ரான் மின்சுமை அடர்த்தி

$$\psi_b = \psi_A + \psi_B$$

என்ற பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலுக்கான சமன்பாட்டை வர்க்கப்படுத்தினால்,

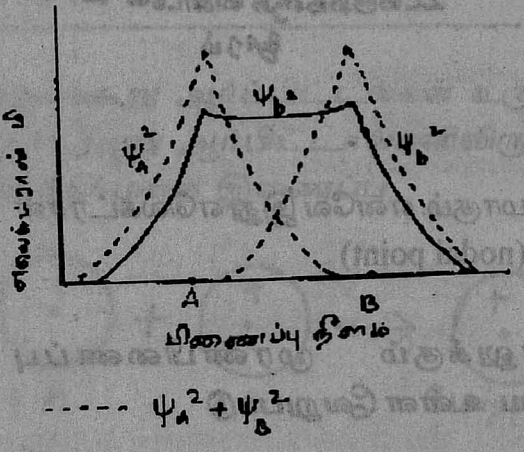
$$\psi_b^2 = \psi_A^2 + \psi^2_B + 2\psi_A \psi_B$$

ψ^2_A, ψ^2_B என்பவை A,B, என்ற தனித்தனி அணுக்களின் அலைச் சார்புகளின் (ψ_A, ψ_B) மின்சுமை அடர்த்தியாகும். (electronic charge density) ψ^2_b மதிப்பு உயர்வாக இருந்தால், இரு அணு உட்கருக்களுக்குமிடையே எலெக்ட்ரான் அதிக அளவில் அடர்ந்துள்ளது என்றும், இரு அணுக்களுக்கும் இடையே வலுவான பிணைப்பு ஏற்படும் என்றும் அறியலாம்.

$$\psi_b^2 > \psi_A^2 + \psi_B^2$$

$$\psi_b^2 - (\psi_A^2 + \psi_B^2) = 2\psi_A \psi_B$$

$2\psi_A \psi_B$ என்ற கூறு, அணு ஆர்பிட்டால்களுக்கிடையே இடைவினை அல்லது மேற்பொருந்துதலால் கிடைக்கிறது. அணு ஆர்பிட்டால்கள் ஒன்றின் மீதொன்று பெருமளவில் மேற்பொருந்தினால், அணு உட்கருக்களுக்கு இடையே எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி அதிகமாக இருக்கும்; இவற்றிடையே உண்டான பிணைப்பு அதிக நிலைப்புத் தன்மை பெற்றிருக்கும்.



A, B-இரு அணுக்களின் உட்கருக்கள். உட்கருக்களிடையே உள்ள சமநிலை தூரத்தில் இரு உட்கருக்களும் இருக்கும் படியாக அவற்றிடையே எதிர் மின்னேற்றம் குவிந்து இருக்கும் இந்நிலையை வரைபடத்தில் ψ^2_bக்குரிய கோடு காட்டுகிறது.

$$\psi_a = \psi_A - \psi_B$$

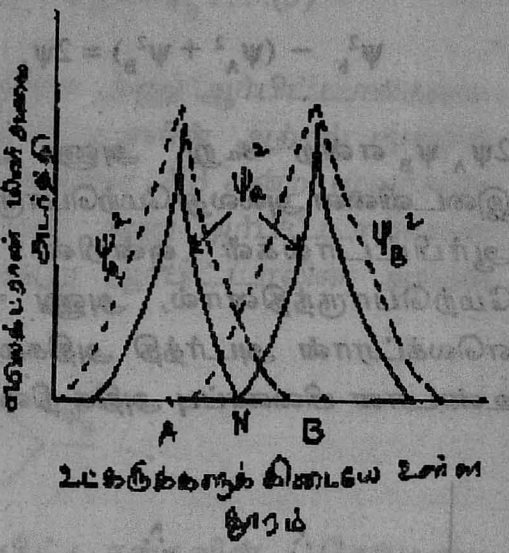
என்ற சமன்பாட்டை வர்க்கப்படுத்தினால்,

$$\psi_a^2 = \psi_A^2 + \psi_B^2 - 2\psi_A \psi_B$$
$$\psi_a^2 < \psi_A^2 + \psi_B^2$$

$$(\psi_A^2 + \psi_B^2) - \psi_a^2 = 2\psi_A \psi_B$$

முரண்பிணை மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் இரு அணுக்களுக்கு மிடையே எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைவு. பிணைப்பில்

ஈடுபடும் அணுக்களான A , B ஆ கி ய வ ற் றி ன் ஆற்றல்களின் கூட்டுத் தொகையை விட, முரண் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலின் ஆற்றல் அதிகம். எனவே A,B ஆகிய அணுக்களுக்கிடையே ஏற்படும் பிணைப்பு குறைந்த நிலைப்புத் தன்மை யுடையது.Ψ_s^2ன் வரைபடம், உட்கருக்களுக்கிடையே உள்ள தூரத்தில் (A,B) பாதி நிலையில் (N) அச்சைத் தொடுகிறது. இவ்விடத்தில் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி பூஜ்யமாகும். எனவே இது எலெக்ட்ரான் இல்லா மையம் எனப்படும். (nodal point)



பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலுக்கும் முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலுக்கும் இடையே உள்ள வேறுபாடு

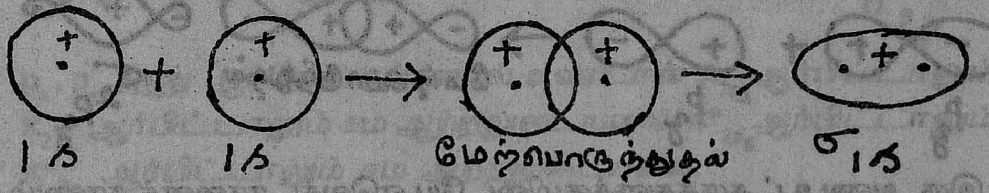
பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்	முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்
1) ஒத்த குறியுடைய எலெக்ட்ரான் அலைகள் இணைவதால் பெறப்படுவது அல்லது அணு ஆர்பிட்டால்களின் நேர்மறை இணைப்பால் ஏற்படுவது	வேறுபட்ட குறியுடைய எலெக்ட்ரான் அலைகள் இணைவதால் பெறப்படுவது அல்லது அணு ஆர்பிட்டால்களின் எதிர்மறை இணைப்பால் ஏற்படுவது.

2) எந்த அணு ஆர்பிட்டால் களிடமிருந்து உண்டாகிறதோ, அவற்றின் ஆற்றலைவிடக் குறைந்த ஆற்றலுடையவை.	எந்த அணு ஆர்பிட்டால் களிடமிருந்து உண்டா கிறதோ அவற்றின் ஆற்றலை விடக் கூடுதல் ஆற்றல் உடையவை.
3) உட்கருக்களுக்கிடையே எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி அதிகம். உட்கருக்களுக்கிடையே ஈர்ப்புவிசை நிலவி, நிலையானபிணைப்பை ஏற்படுத்தும்.	உட்கருக்களுக்கிடையே எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைவு. உட்கருக்களுக் கிடையேவிலக்கு விசைநிலவி, பிணைப்பு ஏற்படாநிலைஉண்டாகும்.

மூலக்கூறு ஆர்ப்பிட்டல்கள் உருவாகுதல்

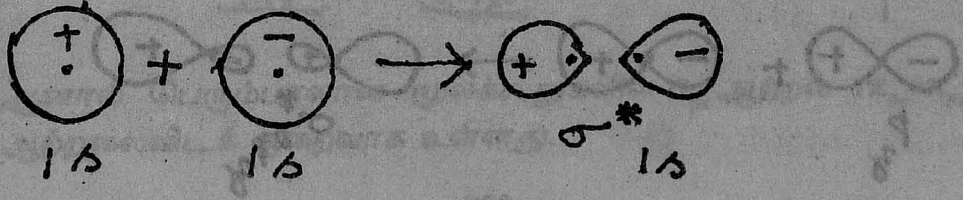
1) s–அணு ஆர்பிட்டால்களிலிருந்து

a) நேர்மறை இணைப்பு

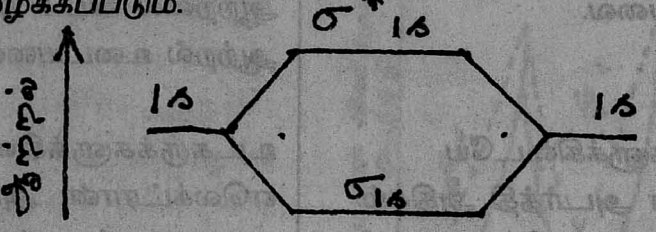


உட்கருக்களுக்கு இடையே ஏற்படும் விலக்கு விசையை ஒவ்வொரு உட்கருவும் உணரா வண்ணம், மிகு எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி திரையிட்டு மறைக்கும். உட்கருக்களின் இணைப்பு அச்சைச் சுற்றி சுழலக் கூடிய சீர்மை உடைய பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் σ_{1S}, σ_{2S} என்பதாக அழைக்கப்படும்.

b) எதிர்மறை மேற்பொருந்துதல்



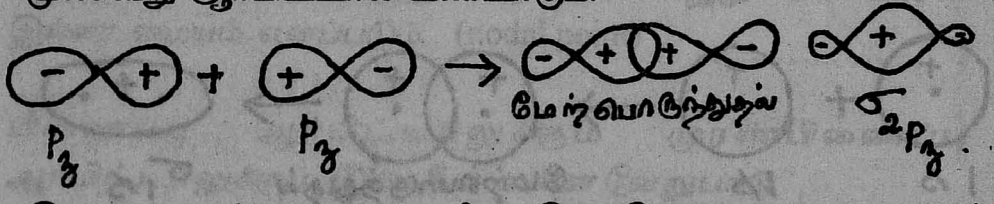
முரண் பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலில், உட்கருக்களுக்கிடையே எலெக்ட்ரான். -இல்லாத் தளம் (nodal plane) அமைந்துள்ளது. எனவே உட்கருக்களுக்கிடையே விலக்கு விசை நிலவும். σ^*_{1S}, σ^*_{2S} என்றழைக்கப்படும்.



ls ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் நிலையை விட σ_{1S} ஆர்பிட்டாலின் ஆற்றல் குறைவாகவும் σ^*_{1S} ஆர்பிட்டாலின் ஆற்றல் கூடுதலாகவும் இருக்கும்.

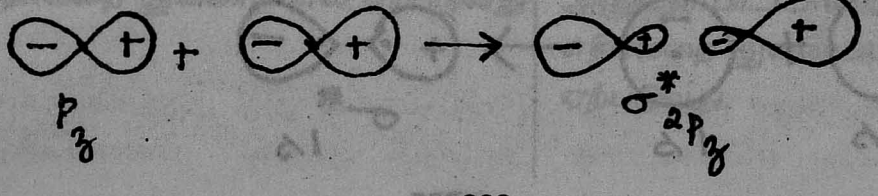
2. p- அணு ஆர்பிட்டால்களிலிருந்து

i) இரு வேறு அணுக்களின் p_z ஆர்பிட்டால்கள் மூலக்கூறு ஆயமான z அச்சின் வழியே அணுகி நேர்மறையாக இணைந்தால் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் உண்டாகும்.

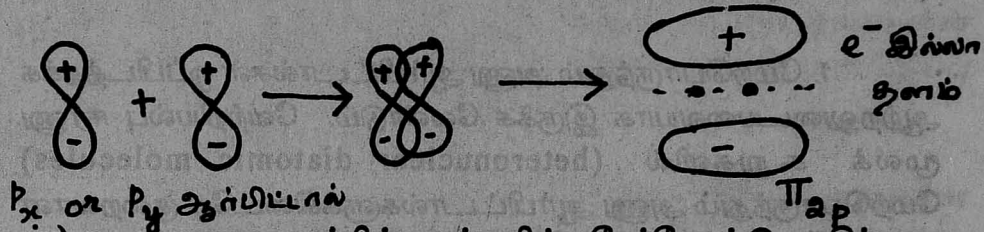


இரு அணு உட்கருக்களுக்குமிடையே எலெக்ட்ரானைக் காணும் நிகழ் தகவு அதிகமாதலால், விலக்கு விசையினின்றும் உட்கருக்கள் காக்கப்படுகின்றன.

ii) p அணு ஆர்பிட்டாலின் ஒரு (+) மடல், மற்றொரு p அணு ஆர்பிட்டாலின் (-) மடலை அணுகுவது எதிர்மறை மேற்பொருந்துதல் எனப்படும். அணு உட்கருக்களுக்கிடையே எலெக்ட்ரான்கள் அகன்று வெற்றிடமாகும். உட்கருக்களுக் கிடையே விலக்கு விசை மேலோங்கும்.

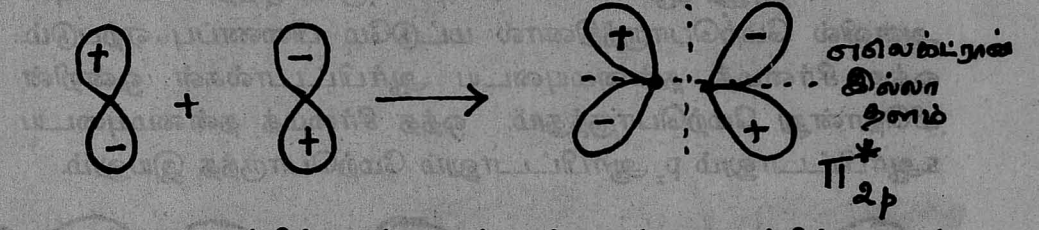


iii) z அச்சு, மூலக்கூறு அச்சாக மேற்கொள்ளப்பட்டிருப்பதால், p_x, p_y ஆர்பிட்டால்கள் மூலக்கூறு அச்சுக்குச் செங்குத்தான ஒரு கோட்டின் வழியே, பக்கவாட்டில் மேற்பொருந்தும். இதனால் கிடைக்கும் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் மூலக்கூறு அச்சைச் சுற்றி சீர்மையற்றுள்ளது. உட்கருத்தளமானது பூஜ்ய எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி கொண்டது.

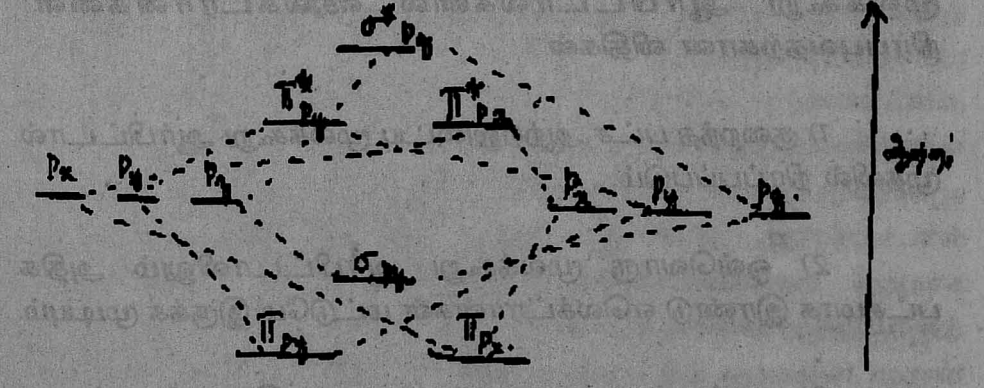


p_x or p_y ஆர்பிட்டால்

iv) p_x, p_y அணு ஆர்பிட்டால்களின் நேர்கோட்டு எதிர்மறை இணைப்பால் முரண்பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் உண்டாகும்.



p_x, p_y அணு ஆர்பிட்டால்களால் உண்டான π_{2p_x} ஆர்பிட்டாலும் π_{2p_y} ஆர்பிட்டாலும் சம ஆற்றலுடையவை; $\pi^*_{2p_x}$ ஆர்பிட்டாலும் $\pi^*_{2p_y}$ ஆர்பிட்டாலும் சம ஆற்றலுடையவை.



ஆனால் பெரும்பாலான மூலக்கூறுகளில் σ_{pz} ஆற்றல் ($\pi_{Py}=\pi_{Px}$) ஆற்றலைவிடக் குறைவாக உள்ளது.

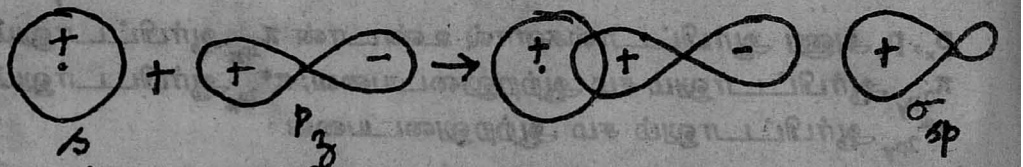
மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் வரிசை

$$\sigma_{1S} < \sigma^*_{1S} < \sigma_{2S} < \sigma^*_{2S} < \sigma_{Pz} < \pi_{Py} = \pi_{Px} < \pi^*_{Px} = \pi^*_{Py} < \sigma^*_{Pz}$$

அணு ஆர்பிட்டால்கள் சிறந்த முறையில் மற் பாருந்தத் தவைப்படும் நன்னிலைகள்

1. மேற்பொருந்தும் அணு ஆர்பிட்டால்கள் ஒப்பிடத்தக்க ஆற்றலுடையவையாக இருக்க வேண்டும். வேற்றியல்பு ஈரணு மூலக் கூறுகளில் (heteronuclear diatomic molecules) மேற்பொருந்தும் அணு ஆர்பிட்டால்களுக்கிடையே குறைவான ஆற்றல் வேறுபாடு காணப்பட வேண்டும்.

2. அணு ஆர்பிட்டால்கள் பொருட்படுத்தப்படக் கூடிய அளவில் மேற்பொருந்தினால் மட்டுமே பிணைப்பு ஏற்படும். ஒத்த சீர்மைத் தன்மையுடைய ஆர்பிட்டால்கள் ஒன்றின் மீதொன்று மேற்பொருந்தும். ஒத்த சீர்மைத் தன்மையுடைய sஆர்பிட்டாலும் p_z ஆர்பிட்டாலும் மேற்பொருந்த இயலும்.



மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் எலெக்ட்ரான்களை நிரப்புவதற்கான விதிகள்

1) குறைந்த பட்ச ஆற்றலுடைய மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் முதலில் நிரப்பப்படும்.

2) ஒவ்வொரு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலிலும் அதிக பட்சமாக இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் மட்டுமே இருக்க முடியும்.

3) ஒத்த ஆற்றலை உடைய இரு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் இருப்பின், ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு எலெக்ட்ரான் பங்களிக்கப்பட்டு, பின் அவற்றுக்கு இணை சேர்க்கப்படும்.

பிணைப்புத் தரம் (Bond order)

ஒரு மூலக்கூறு உண்டாகும் பொருட்டு இணையும் இரு அணுக்களுக்கு இடையே ஏற்படும் சகபிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை பிணைப்புத் தரம் எனப்படும். பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கைக்கும், முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கைக்கும் இடையேயான வேறுபாட்டின் பாதிமதிப்பு பிணைப்புத் தரத்திற்குச் சமமாகும்.

n_b - பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை.

n_a - முரண் பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை

$$\text{பிணைப்புத் தரம்} = 1/2\ (n_b - n_a)$$

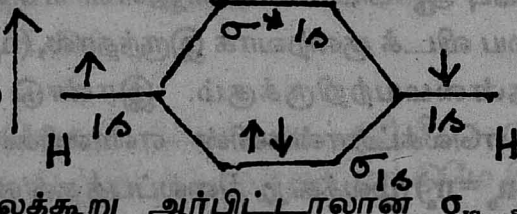
மூலக்கூறுகளின் நிலைப்புத் தன்மை n_b , n_a ஆகியவற்றுக்கு இடையே உள்ள வேறுபாட்டைச் சார்ந்ததாகும். பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை, முரண் பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையை விட அதிகமாக இருந்தால் மூலக்கூறு நிலைப்புத் தன்மை பெற்றிருக்கும். ($n_b > n_a$) மாறாக, பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை, முரண் பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையை விடக் குறைவாக இருந்தால், ($n_b < n_a$) மூலக்கூறு நிலைப்புத் தன்மையற்றிருக்கும். இரண்டு ஆர்பிட்டால் களிலுமுள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கைகள் சமமாக இருந்தாலும், ($n_b = n_a$) மூலக்கூறு நிலைப்புத் தன்மை அற்றிருக்கும். ஏனெனில் நிலைப்புத் தன்மையைக் குறைக்கும் வகையில், முரண் பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் ஏற்படுத்தும் விளைவு மேலோங்கி இருக்கும்.

ஓர் ஈரணு மூலக்கூறின் நிலைப்புத் தன்மையை வெளிப்படுத்தும் பிணைப்பு முறிவு ஆற்றல், பிணைப்புத் தரத்திற்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும். நைட்ரஜன் மூலக்கூறில் முப்பிணைப்பு உள்ளதால், அதன் பிணைப்புத்தரம் மூன்று; ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறில் இரட்டைப்பிணைப்பு உள்ளதால் அதன் பிணைப்புத் தரம் இரண்டு; எனவே ஆக்ஸிஜனை விட நைட்ரஜன் மூலக்கூறு அதிக நிலைப்புத் தன்மை உடையது. ஒற்றைச் சகபிணைப்புடைய மூலக்கூறின் பிணைப்புத் தரம் ஒன்று. பிணைப்புத் தரத்தின் மதிப்பு பின்னமாகவும் இருக்கலாம். பிணைப்பு நீளம் பிணைப்புத் தரத்திற்கு எதிர்விகிதப் பொருத்தமுடையது. பிணைப்புத் தரம் அதிகமானால் பிணைப்பு நீளம் குறையும்.

ஓரினத்து ஈரணு மூலக்கூறுகளின் அமைப்புகள்

1) H_2 மூலக்கூறு

இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் இணைப்பினால் ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு உண்டாகிறது. ஒவ்வொரு ஹைட்ரஜன் அணுவிலும் 1s ஆர்பிட்டாலில் ஓர் எலெக்ட்ரான் மட்டும் உள்ளது. இவ்விரு 1s ஆர்பிட்டால்களும் இணைவதால் கிடைக்கும் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் இரு எலெக்ட்ரான்கள் இடம் பெறும்.



பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலான σ_{1s} ஆர்பிட்டாலில் எதிரெதிர் சுழற்சியுடன் இரு எலெக்ட்ரான்கள் இடம் பெற்றுள்ளதைக் குறிக்கும் வகையில் σ^2_{1s} என்று மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு எழுதப்படும்.

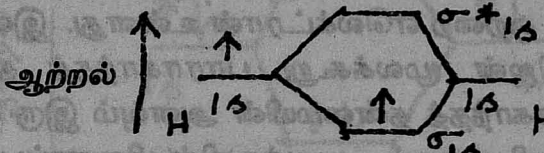
மூலக்கூறின் பிணைப்புத்தரம் = 1/2 $(n_b - n_a)$

= 1/2 (2-0) = 1

எனவே, இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்குமிடையே ஒற்றைச் சகபிணைப்பு உண்டாகும். இதன் பிணைப்பு முறிவு ஆற்றல் = 458 kJ mol^{-1}; பிணைப்பு நீளம் = 0.74A^0

2) ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு அயனி H_2^+

குறைக்கப்பட்ட அழுத்த நிலையிலுள்ள ஹைட்ரஜன் வாயுவின் வழியே மின்னிறக்கம் செலுத்தினால், இந்த மூலக்கூறு அயனி உண்டாகிறது என்பது கதிர் நிரல் வரையி மூலம் அறியப்பட்டது. மூலக்கூறு அயனியில் ஓர் எலெக்ட்ரான் மட்டுமே உள்ளது அதன் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $\sigma^1_{(1S)}$



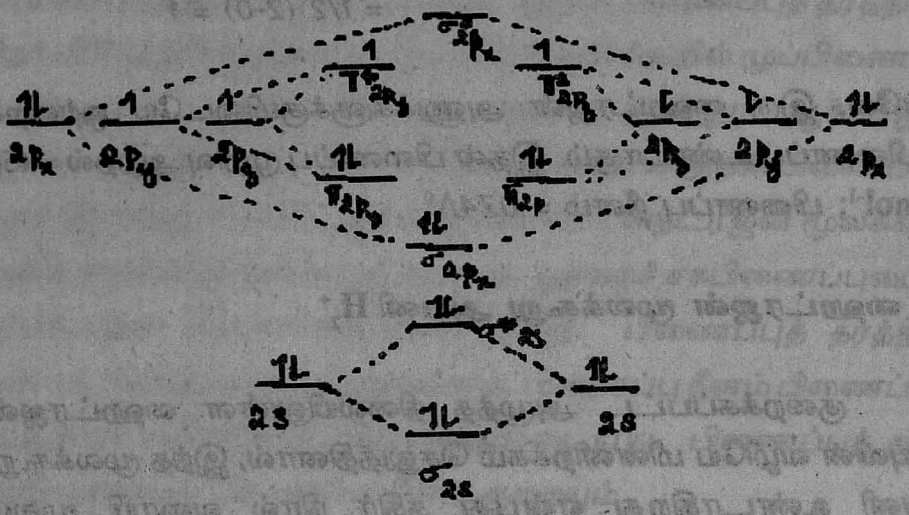
மூலக்கூறு அயனியின் பிணைப்புத் தரம் = 1/2 $(n_b - n_a)$

= 1/2 (1-0) = 1/2

எனவே மூலக்கூறு அயனியில், H_2 மூலக்கூறிலுள்ளதை விட வலுக்குறைந்த பிணைப்பு உள்ளது. பிணைப்பு முறிவு ஆற்றல் = 269 kJ mol^{-1}; பிணைப்பு நீளம் = 1.04A°.

3) ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறு O_2

ஆக்ஸிஜன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2 2s^2 2p^4$ பிணைப்பில் ஈடுபடும் இரு அணுக்களின் இணைதிறன் கூட்டிலுமாக மொத்தம் 12 எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன. இவற்றை உள்ளடக்கி 2 x 4 = 8 அணு ஆர்பிட்டால்கள் உள்ளன. இவற்றிலி ருந்து 8 மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் உண்டாகும்; அவற்றுள் 12 எலெக்ட்ரான்கள் இடம் பெறும்.



சமமான ஆற்றலை உடைய π^*_{2Py}, π^*_{2Pz} ஆர்பிட்டால் ஒவ்வொன்றிலும் ஓர் ஒற்றை எலெக்ட்ரான் உள்ளது. இவற்றின் காரணமாக ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறு பாராகாந்தத் தன்மை பெற்றுள்ளது. பாராகாந்தத் தன்மையின் அளவும் இரு ஒற்றை எலெக்ட்ரான்களுக்குரியதாகும். மூலக்கூறின் பிணைப்புத் தரம் = 1/2 $(n_b - n_a)$ = 1/2 (8-4) = 2 ஆகும். இரு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களுக்கிடையே இரட்டைப் பிணைப்பு உள்ளதை இது காட்டுகிறது. முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களில் நான்கு எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளதால் ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறின் நிலைப்புத் தன்மை நைட்ரஜன் மூலக்கூறினுடையதை விடக் குறைவாக உள்ளது. இதன் பிணைப்பு முறிவு ஆற்றல் = 494. 6/KJmol^{-1} பிணைப்பு நீளம் = 1.21A° .

4) ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறு அயனி O^+_2 அயனி

ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறில் உள்ளதை விட இவ்வயனியில் ஓர் எலெக்ட்ரான் குறைவாக உள்ளது. π^*_{2Py} மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் உள்ள எலெக்ட்ரான் நீக்கப்பட்டுள்ளது. இதன் பிணைப்புத் தரம் = 1/2 $(n_b - n_a)$

= 1/2 (8-3) = 2 1/2.

5) ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறு அயனி O^-_2 அயனி

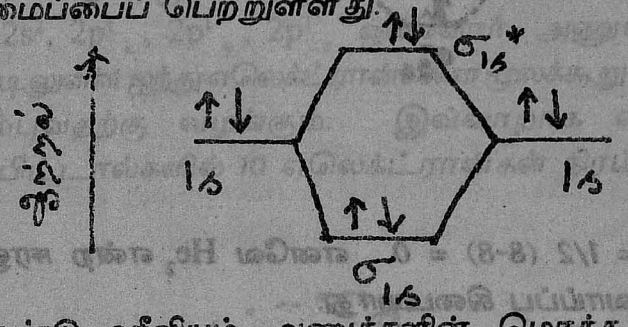
ஆக்ஸிஜன் அணு ஒன்றும், O^- அயனி ஒன்றும் இணைந்து அயனியைத் தருகின்றன. இணைதிறன் கூட்டிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களின் மொத்த எண்ணிக்கை 13 ஆகும். எனவே முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலில் கூடுதலாக ஓர் எலெக்ட்ரான் உள்ளது. பிணைப்புத் தரம் $= 1/2\ (n_b - n_a)$

$= 1/2\ (8-5)$

$= 1\ 1/2.$

6) ஹீலியம் மூலக்கூறு He_2

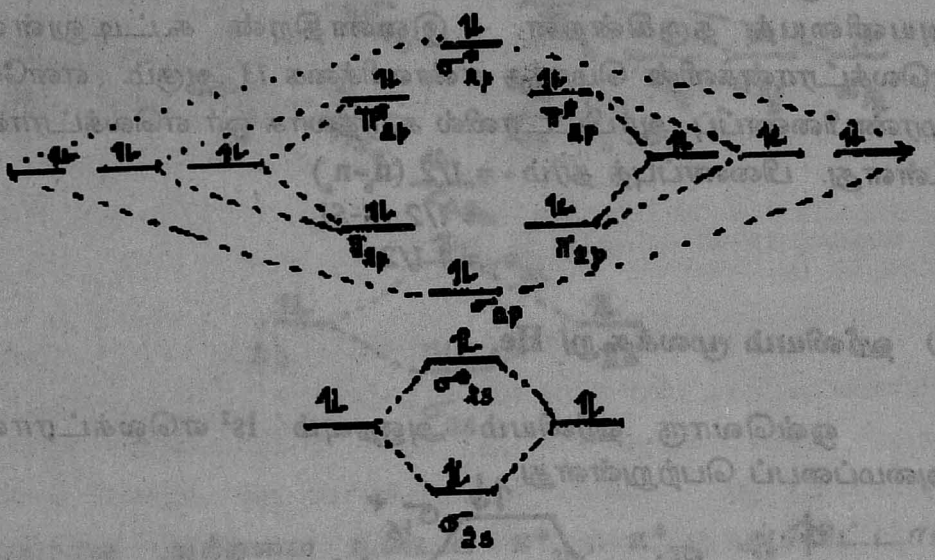
ஒவ்வொரு ஹீலியம் அணுவும் $1s^2$ எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெற்றுள்ளது.



இரண்டு ஹீலியம் அணுக்களின் மொத்த எலெக்ட்ரான்கள் நான்கும், இரண்டு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் நிரம்புகின்றன. பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலிலும் முரண் பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலிலும் சமமான எண்ணிக்கையில் எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன. பிணைப்புத் தரம் $= 1/2\ (2-2) = 0$. அதாவது, He அணுக்களுக்கிடையே பிணைப்பு ஏற்படவோ He_2 என்ற மூலக்கூறு உண்டாகவோ வாய்ப்பு கிடையாது.

7) நியான் மூலக்கூறு Ne_2

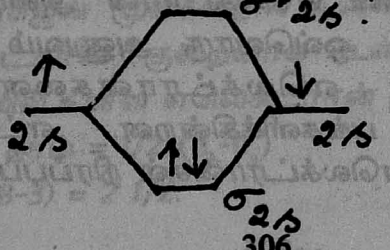
நியான் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2\ 2p^2_x\ 2p^2_y\ 2p^2_z$ ஆகும். ஒவ்வொரு அணுவும் இணைதிறன் கூட்டிலுள்ள எட்டு எலெக்ட்ரான்களை மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களுக்குப் பங்களிக்கின்றன. எட்டு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் 16 எலெக்ட்ரான்கள் நிரப்பப்படுகின்றன.



பிணைப்புத் தரம் = 1/2 (8-8) = 0. எனவே He_2 என்ற ஈரணு மூலக்கூறு ஏற்பட வாய்ப்பு கிடையாது.

8) லித்தியம் மூலக்கூறு Li_2

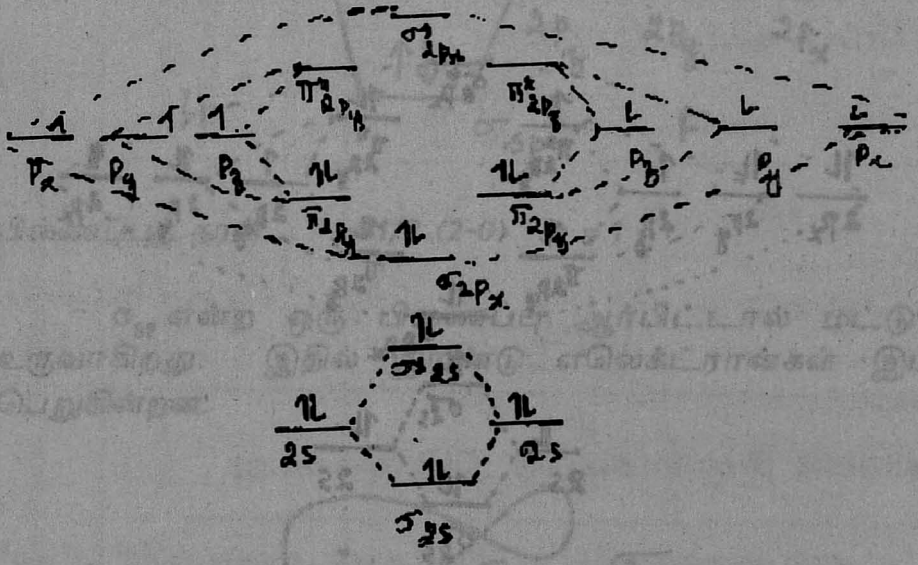
லித்தியத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2\ 2s^1$ ஆகும். உள்கூட்டு எலெக்ட்ரான்களான 1s எலெக்ட்ரான்கள் பாதிக்கப்படுவதில்லை. ஆகவே σ_{2s}, σ^*_{2s} ஆகிய இரு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் மட்டும் உருவாகின்றன. இவற்றில் மொத்தம் இரு எலெக்ட்ரான்கள் நிரப்பப்பட வேண்டும். அவை இரண்டும் பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலில் மட்டுமே இடம் பிடிக்கின்றன.



பிணைப்புத் தரம் = 1/2 (2-0) = 1. இரு லித்தியம் அணுக்களுக்கும் இடையே ஒரு சகபிணைப்பு ஏற்படும். பிணைப்பு ஆற்றல் 25K cal/mol உள் கூட்டு எலெக்ட்ரான் ஆர்பிட்டால்கள் இணைப்பால் உண்டாகும் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் (σ_{1s} σ^*_{1s} ஆகியவை) பிணைப்பில் ஈடுபடுவதில்லை. இவை பிணைப்பில் -இல்லா ஆர்பிட்டால்கள் (non-bonding orbitals) என்றும், இவற்றில் நிரம்பியுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் பிணைப்பில் - இல்லா-எலெக்ட்ரான்கள் (non-bonding electrons) என்றும் அழைக்கப்படும்.

9) நைட்ரஜன் மூலக்கூறு N_2

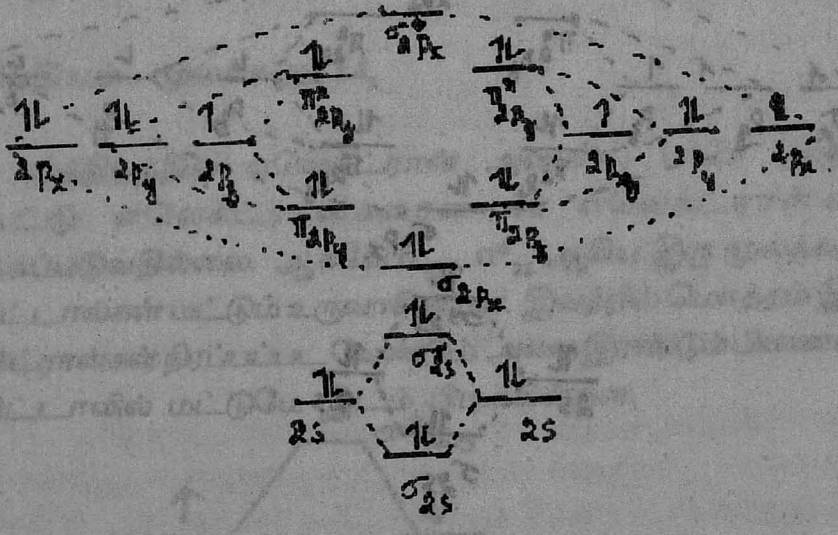
நைட்ரஜன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு $1s^2$, $2s^2$, $2p^1_x$, $2p^1_y$, $2p^1_z$ ஒவ்வோர் அணுவும் இணைதிறன் கூட்டிலுள்ள ஐந்து எலெக்ட்ரான்களை மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் நிரம்புவதற்கு வழங்கும். இவ்வாறாக எட்டு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் 10 எலெக்ட்ரான்கள் நிரம்ப வேண்டும்.



பிணைப்புத் தரம் = 1/2 (8-2) = 3. எனவே நைட்ரஜன் மூலக்கூறில் இரு அணுக்களுக்குமிடையே முப்பிணைப்பு உள்ளது. σ_{2S} σ^* ஆர்பிட்டால்கள் பிணைப்பில்-இல்லா-ஆர்பிட்டால்களாக உள்ளன. σ_{2Px} ஆர்பிட்டாலில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களால், முப்பிணைப்புக்களுள் ஒன்று σ பிணைப்பாகவும், π_{2Py} Π_{2pz} ஆர்பிட்டால்களில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களால், முப்பிணைப்புகளுள் மற்ற இரண்டும் π பிணைப்புகளாகவும் உள்ளன. நிரம்பிய மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களுள், ஒன்றுமட்டுமே முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலாதலால், மூலக்கூறு அதிக நிலைப்புத் தன்மை பெற்றிருக்கும். பிணைப்பு முறிவு ஆற்றல் 945.6 $kJmol^{-1}$. பிணைப்பு நீளம் = 1.10A°. எந்த ஆர்பிட்டாலிலும் இணைசேராத ஒற்றை எலெக்ட்ரான் இல்லாததால் N_2 மூலக்கூறு டயாகாந்தத் தன்மை உடையது.

10. F_2 மூலக்கூறு

அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 2p^1\ 2p^{11}$ எட்டு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் நிரம்புவதற்கு ஒவ்வொரு அணுவும் ஏழு எலெக்ட்ரான்களை வழங்குகிறது.



பிணைப்புத் தரம் = 1/2 (8-6) = 1. எனவே ஃப்ளூரின் மூலக்கூறில் ஒரு சகபிணைப்பு மட்டுமே உள்ளது. ஆனால் முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களில் ஆறு எலெக்ட்ரான்கள் இடம் பெற்றிருப்பதால், பிணைப்பு வலுவற்றதாகும். பிணைப்பு முறிவு ஆற்றல் = 155 $kJ^2\ mol^{-1}$ பிணைப்பு நீளம் 1. 42A°.

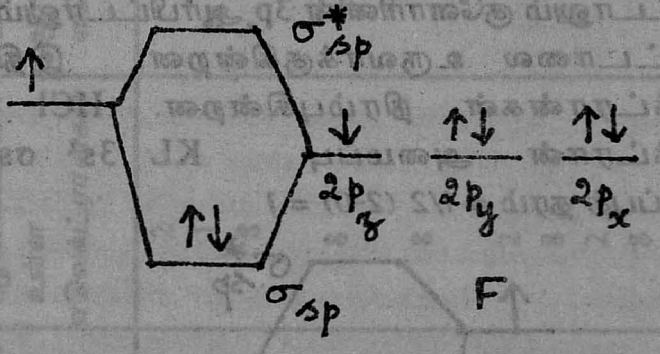
பல்லின ஈரணு மூலக்கூறுகள்

1. ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடு (HF)

H அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு - $1s^1$

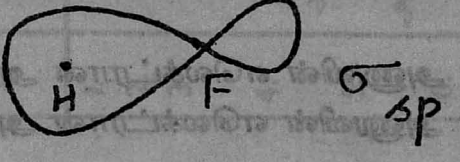
F அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு - $1s^1\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^1$

HF மூலக்கூறு உருவாகும் போது, ஃபுளூரின் அணுவின் $2p_z$ ஆர்பிட்டாலும் ஹைட்ரஜன் அணுவின் 1s ஆர்பிட்டாலும் இணைந்து σ_{sp} என்ற பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலையும் என்ற σ^*_{sp} முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலையும் தருகின்றன.



பிணைப்புத் தரம் = 1/2 (2-0) = 1

σ_{SP} என்ற ஒரு பிணைப்பு ஆர்பிட்டால் மட்டுமே உருவாகிறது. இதில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் இடம் பெறுகின்றன.

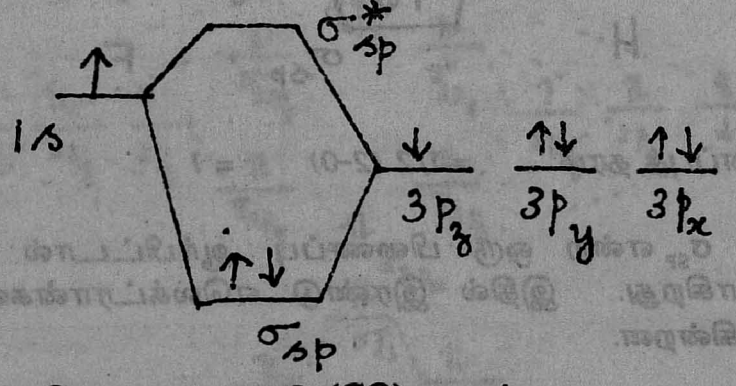


$2p_y$, $2p_x$ ஆர்பிட்டால்களால் உருவாகும் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் பிணைப்பு இல்லாத ஆர்பிட்டால்களாகும். HF மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $K2s^2\ 2py^2\ \sigma sp^2\ 2py^2_x$ F அணுவின் அதிக எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலால் பிணைப்பு இல்லா எலெக்ட்ரான்கள் F அணுவின் அருகில் நெருங்கி உள்ளன. எனவே சகபிணைப்பு முனைவடைந்துள்ளது.

2) HCl மூலக்கூறு

H அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^1$
Cl அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

ஹைட்ரஜன் அணு, குளோரின் அணு ஆகியவற்றிலிருந்து HCl மூலக்கூறு உருவாதல் என்பது HF மூலக்கூறு உருவாதலைப் போன்றதேயாகும். ஹைட்ரஜனின் 1s ஆர்பிட்டாலும் குளோரினின் $3p_z$ ஆர்பிட்டாலும் σ_{sp} பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலை உருவாக்குகின்றன. இதில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் நிரம்புகின்றன. HCl மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $KL\ 3s^2\ \sigma sp^2\ 3px^2\ 3py^2$
பிணைப்புத் தரம் = 1/2 (2-0) = 1



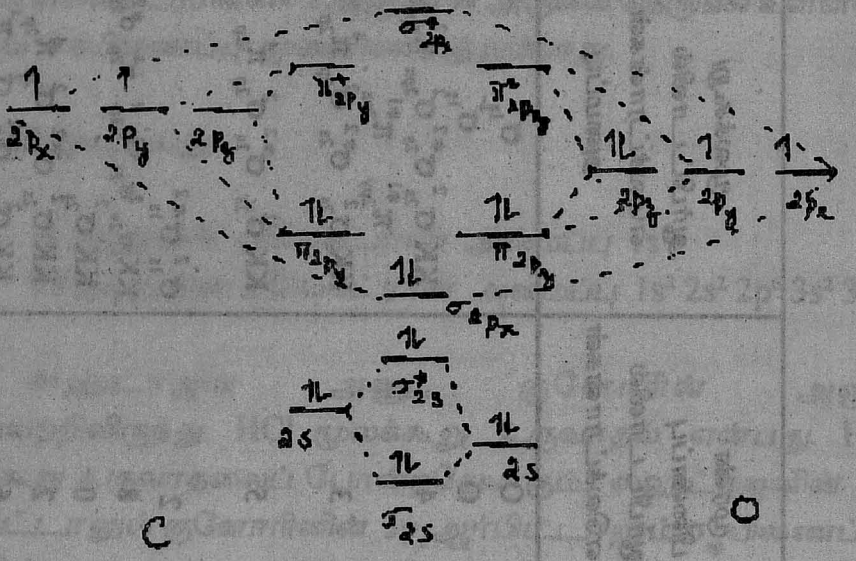
3) கார்பன் மோனாக்ஸைடு (CO) மூலக்கூறு

கார்பன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$
ஆக்ஸிஜன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

ஓரின ஈரணு மூலக்கூறுகளின் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் எலெக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்புகளின் பட்டியல்

எண்	இனம்	எலெக்ட்ரான்-களின் மொத்த எண்ணிக்கை	பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலில் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள்	முரண் பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலில் எலெக்ட்ரான்கள்	மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் எலெக்ட்ரான்கள் அமைப்பு	பிணைப்புத் தரம்
1.	H_2	2	2	O	σ_{1s}^2	1
2.	H_2^+	1	1	O	σ_{1s}^1	½
3.	O_2	16	8	4	KK $\sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_{2px}^2\ \pi_{2py}^2\ \pi_{2pz}^2\ \pi_{2py}^{*1}\ \pi_{2pz}^{*1}$	2
4.	O_2^+ அயனி	15	8	3	KK $\sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_{2p}^2\ \pi_{2p}^4\ \pi_{2p}^{*1}$	2 ½
5.	O_2^- அயனி	17	8	5	KK $\sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_{2p}^2\ \pi_{2p}^4\ \pi_{2p}^{*3}$	1 ½
6.	He_2	4	2	2	$\sigma_{1s}^2\ \sigma_{1s}^{*2}$	0
7.	Ne_2	20	8	8	KK $\sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_{2p}^2\ \pi_{2p}^4\ \sigma_{2p}^{*2}\ \pi_{2p}^{*4}$	0
8.	Li_2	6	2	0	KK σ_{2s}^2	1
9.	N_2	14	8	2	KK $\sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_{2p}^2\ \pi_{2p}^4$	3
10.	F_2	18	8	6	KK $\sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_{2p}^2\ \pi_{2p}^4\ \pi_{2p}^{*4}$	1

கார்பன் அணுவின் இணைதிறன் கூட்டில் 4 எலெக்ட்ரான்களும், ஆக்ஸிஜன் அணுவின் இணைதிறன் கூட்டில் 6 எலெக்ட்ரான்களும், ஆக மொத்தம் 10 எலெக்ட்ரான்களும் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் இடம் பெறுகின்றன.

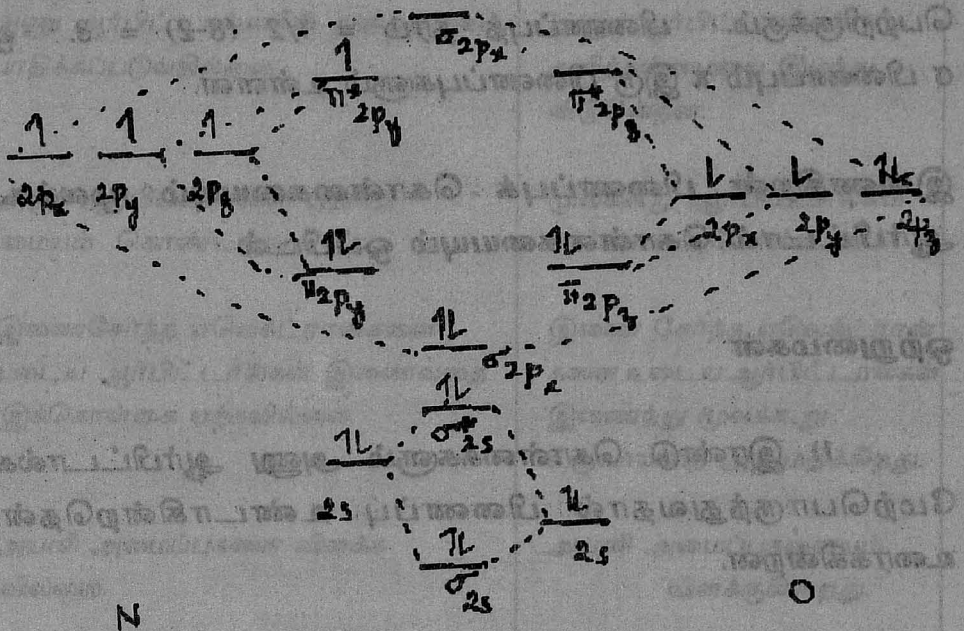


ஆக்ஸிஜன் அணுவின் அதிக எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையால் பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலில் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள் ஆக்ஸிஜன் அணுவை அணுகியும், முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலில் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள் கார்பன் அணுவை அணுகியும் அமைந்திருக்கும். CO மூலக்கூறும் N_2 மூலக்கூறும் சம எலெக்ட்ரான் அமைப்பை உடையவை (isoelectronic) CO மூலக்கூறின் பிணைப்புத்தரம் = 1/2 (8-2) = 3. கார்பன் அணுவிற்கும் ஆக்ஸிஜன் அணுவிற்கும் இடையிலுள்ள முப்பிணைப்பில் ஒரு பிணைப்பு σ பிணைப்பாகவும், மற்ற இரண்டும் π பிணைப்புகளாகவும் உள்ளன. பிணைப்பு முறிவு ஆற்றல் = 1067 kJ/mole; பிணைப்பு நீளம் = 1.14°. எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $KK\sigma_{2S}^{2}\sigma^{*}_{2S}{}^{2}\pi_{2px}^{2}\pi_{2py}^{2}\pi_{2pz}^{2}$

4) நைட்ரிக் ஆக்ஸைடு (NO) மூலக்கூறு

நைட்ரஜன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2 2s^2 2p^3$
ஆக்ஸிஜன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2 2s^2 2p^4$

நைட்ரிக் ஆக்ஸைடின் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் நிரம்புவதற்கு நைட்ரஜன் அணு ஐந்து எலெக்ட்ரான்களையும், ஆக்ஸிஜன் அணு ஆறு எலெக்ட்ரான்களையும் வழங்குகின்றன.



NO மூலக்கூறின் பிணைப்புத்தரம் = 1/2 (8-3) = 5 1/2. இதன் மூலம் NO மூலக்கூறில் ஒரு σ பிணைப்பும், ஒரு மூன்று-எலெக்ட்ரான் பிணைப்பும் உள்ளன. இதன் காரணமாக பிணைப்பு வலுவற்றதாகவும், நீண்டதாகவும் இருக்கும். முரண்பிணைப்பு π ஆர்பிட்டாலில் இணை சேராத ஒற்றை எலெக்ட்ரான் ஒன்று இருப்பதால் NO மூலக்கூறு பாரா காந்தத் தன்மை பெற்றிருக்கும். பிணைப்பு முறிவு ஆற்றல் = 667.8 kJ/mole.

5) நைட்ரோசில் அயனி NO^+

நைட்ரஜன் அணு ஒன்றும், O^+ அயனி ஒன்றும் இணைவதால் நைட்ரோசில் அயனி உண்டாகிறது. மூலக்கூறு

ஆர்பிட்டாலில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை NO மூலக்கூறில் உள்ளவற்றை விட ஒன்று குறைவாகவுள்ளது. எனவே, π^*_{2py} முரண் பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலில் இங்கு எலெக்ட்ரான் இராது. இதன் விளைவாக, NO^+ அயனி டயாகாந்தத்தன்மை பெற்றிருக்கும். பிணைப்புத் தரம் = 1/2 (8-2) = 3. ஒரு σ பிணைப்பும் π இரு பிணைப்புகளும் உள்ளன.

இணைதிறன் பிணைப்புக் கொள்கையையும் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கையையும் ஒப்பிடல்

ஒற்றுமைகள்

1) இரண்டு கொள்கைகளும் அணு ஆர்பிட்டால்கள் மேற்பொருந்துவதால் பிணைப்பு உண்டாகின்றதென்று உரைக்கின்றன.

2) பொருத்தமான சீர்மையும், சமமான ஆற்றலும் உடைய அணு ஆர்பிட்டால்களே மேற்பொருந்துகின்றன என்பதும் இரு கொள்கைகளுடைய நன்னிலைகளாகும்.

3) இரு அணு உட்கருக்களுக்குமிடையே எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி மிகுந்து காணப்படும் என்பது இரண்டு கொள்கைகளும் ஒப்புக் கொள்ளும் கருத்தாகும்.

4) ஆர்பிட்டால்களில் எலெக்ட்ரான்கள் நிரம்புவதற்கான விதிமுறைகள் இரண்டிலும் ஒன்றேயாகும்.

5) இரு கொள்கைகளின் படியும் சகபிணைப்பு திசைச் சார்புடையது.

வேறுபாடுகள்

இணைதிறன் பிணைப்புக் கொள்கை	மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கை
1. அணு ஆர்பிட்டால்களின் தனித்தன்மை பாதிக்கப்படுவதில்லை.	அணு ஆர்பிட்டால்கள் தனித்தன்மையை இழந்து விடுகின்றன.
2. அணு ஆர்பிட்டால்கள் ஒற்றை மையம் கொண்டவை	மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் பல்மையம் கொண்டவை.
3. இணைசேர்ந்த எலெக்ட்ரான்களை உடைய ஆர்பிட்டால்கள் இணைவதை இக்கொள்கை ஏற்கவில்லை.	இணை சேர்ந்த எலெக்ட்ரான் களை உடைய ஆர்பிட்டால்கள் இணைந்து மூலக்கூறு உருவாவதை அனுமதிக்கிறது.
4. அயனி அமைப்புகளை விளக்க வில்லை.	அயனி அமைப்புகளையும் விளக்குகின்றது.
5. உடனிசைவு, இனக்கலப்பு ஆகிய கருத்துருக்களுக்கு முக்கியத்துவம் அளிக்கப்படுகிறது.	உடனிசைவு, இனக்கலப்பு ஆகிய கருத்துக்களைப் பொருட்படுத்தவில்லை.
6. ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறின் பாரா காந்தத் தன்மையை விளக்கவில்லை.	ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறின் பாரா காந்தத் தன்மைக்குப் பொருத்தமான விளக்கம் தருகிறது.
7. பிணைப்பில் ஈடுபடும் இணை திறன் கூட்டு எலெக்ட்ரான்களை மட்டுமே கணக்கில் எடுத்துக் கொள்கிறது.	பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலில் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள், பிணைப்பு இல்லா ஆர்பிட்டாலில் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள் என அனைத்தையும் கணக்கில் எடுத்துக் கொள்கிறது.

வினாக்கள்

1. எண்ம விதி யாது?

2. வேதிப்பிணைப்பு ஏற்படும் போது அணுக்களின் நிலையாற்றல் மாற்றம் எவ்வாறு நிகழ்கிறது?

3. அயனிச் சேர்மம் உண்டாகத் தேவைப்படும் நன்னிலைகள் யாவை?

4. சில தனிமங்கள் மாறியல் மின் வலு வெண்களைப் பெற்றிருப்பதற்கான காரணங்கள் யாவை?

5. குறிப்பு வரைக : (i) பிணைப்பு நீளம்
(ii) பிணைப்புக் கோணம்
(iii) பிணைப்பு ஆற்றல்
(iv) சக வலுவெண்

6. அயனிச் சேர்மங்களுக்கும் சகபிணைப்புச் சேர்மங்களுக்கும் இடையில் உள்ள வேறுபாடுகள் யாவை?

7. சகபிணைப்புகளில் அயனித்தன்மை ஏற்படவும், அயனிப் பிணைப்புகளில் சகபிணைப்புத் தன்மை ஏற்படவும் காரணங்கள் யாவை?

8. ஃபஜான் விதிகளைக் கூறுக.

9. எண்ம விதிக்குப் புறம்பாக $BeCl_2$, BF_3 , PCl_5 , SF_6 ஆகிய மூலக்கூறுகளில் பிணைப்புகள் உள்ளன என்பதை விளக்குக.

10. ஈதல் பிணைப்பு ஏற்படும் விதம் பற்றி எடுத்துக்காட்டுகளுடன் விளக்குக.

11. இணைதிறன் பிணைப்புக் கொள்கையின் கருத்துருக்களைக் கூறுக.

12. s-s, s-p, p-p ஆர்பிட்டால் மேற்பொருந்துதல்கள் நிகழ்வதை எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்குக.

13. ஸிக்மா, ப்பை பிணைப்புகள் என்றால் என்ன? அவற்றிடையே உள்ள வேறுபாடுகள் யாவை?

14. இனக்கலப்பின் அடிப்படையில் மூலக்கூறுகளின் வடிவங்கள் எவ்வாறு தீர்மானிக்கப்படும்?

15. ஆர்பிட்டால்கள் இனக்கலப்படைதல் - வரைவிலக்கணம் கூறுக.

16. sp, sp^2, sp^3, sp^3 d, sp^3d^2, sp^3 d^3 ஆகிய இனக்கலப்புகளைப் பற்றி எடுத்துக்காட்டுகளுடன் விளக்குக.

17. எத்திலீன், அசிட்டிலீன் ஆகிய மூலக்கூறுகளில் உள்ள பிணைப்புகளின் தன்மைகள் யாவை.

18. VSEPR கொள்கை என்ன?

19. VSEPR கொள்கையின் அடிப்படையில் பின்வரும் மூலக்கூறுகளின் வடிவங்களை விளக்குக.

(i) $BeCl_2$ (ii) BF_3 (iii) CH_4 (iv) PCl_5 (v) SF_6 (vi) IF_7 (vii) NH_3 (viii) H_20

20. மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கை என்ன? அதனை இணைதிறன் பிணைப்புக் கொள்கையுடன் ஒப்பிடுக.

21. பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களும் முரண் பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களும் எவ்வாறு உண்டாகின்றன? அவை எவ்வாறு வேறுபடுகின்றன?

22. He_2 மூலக்கூறு ஏற்பட முடியாது என்பதை மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கை மூலம் நிறுவுக.

23. H_2, O_2, N_2, HF, CO மூலக்கூறுகள் உருவாவதை மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் படங்களோடு விளக்குக. பிணைப்புத் தரம் என்றால் என்ன?

திருமதி. சுதா சௌந்தீரபாண்டியன்

6 - வாயுநிலை - சீர்மை வாயுக்கள்
The Gaseous State - Ideal Gases

பருப்பொருளின் மூன்று நிலைமைகளான திண்ம, திரவ, வாயு நிலைமைகளுள், வாயு நிலைமையின் பல்வேறு பண்புக் கூறுகள் விரிவாக ஆராயப்பட்டுள்ளன. வாயுக்கள் எளிய, சீரான செயற்பாடுகளைக் கொண்டுள்ளன. வாயுக்களின் பொதுப் பண்புகளாவன:

1. விரிவடைதல்

வாயுக்கள் எல்லையின்றி விரியும் தன்மையுடையன. அதன் கொள்கலனை நிறைக்குமளவிற்கு விரியும் திறனுடையன.

2. சுருங்குதல்

கொள்கலனில் உந்துதண்டைப் பொருத்தி அழுத்தத்தை ஏற்படுத்தினால், வாயுக்கள் எளிதாக சுருங்கும் பண்புடையன.

3. விரவுதல்

ஒருபடித்தான கலவையாகும் பொருட்டு, பல்வேறு வாயுக்களை ஒன்று கலந்தால், அவை ஒன்றினுள் ஒன்று விரைந்து ஊடுருவி விரவக் கூடியன.

4. அழுத்தம்

கொள்கலன்களின் சுவர்கள் மீது அழுத்தத்தை ஏற்படுத்துவன.

5. திரவமாதல்

குளிர்வித்தல் மூலமும் அழுத்தத்தை ஏற்படுத்துவதன் மூலமும் வாயுக்கள் திரவமாக்கப்படும் இயல்புடையன.

6. அடர்த்தி

சாதாரண வெப்ப, அழுத்தநிலைகளில் குறைவான அடர்த்தியை உடையன.

வாயுவின் அளவுருக்கள் (Paremeters of a gas)

நான்கு அளவுருக்களால் ஒரு வாயுவை விவரிக்கலாம். ஒரு கொள்கலனிலுள்ள

i) வாயுவின் கன அளவு,V
ii) அதன் அழுத்தம்,P
iii) அதன் வெப்பநிலை,T
iv) அதனுடைய மோல்களின் எண்ணிக்கை,n

i) கனஅளவு V

வாயுவின் கனஅளவு, அதன் கொள்கலனின் கன அளவேயாகும். வழக்கமாகக் கனஅளவு லிட்டர் அலகிலும், மில்லிலிட்டர் அலகிலும் குறிப்பிடப்படுகின்றன.

1L = 1000mL அல்லது 1mL = 10^{-3}L
1L = 1000 cc.

SI அலகில், மீட்டர்^{3} (m^3) என்று குறிப்பிடப்படுகிறது.

ii) அழுத்தம் P

ஓரலகுப் பரப்பின் மீது வாயு மூலக்கூறுகள் தாக்குவதனால் ஏற்படும் விசையானது அழுத்தம் எனப்படும். வளிமண்டல அழுத்தத்தைக் காற்றழுத்த மானி கொண்டும், ஒரு வாயுவின் அழுத்தத்தை வளியழுத்தமானி கொண்டும் அளவிடலாம்.

1 வளிமண்டல அழுத்தம் = 760mm பாதரசம்
அல்லது
= 760 torr

SI அலகில் அழுத்தத்தின் அலகு Pascal (Pa) அல்லது Nm^{-2}

1atm = 760torr = 1.013×10^5 Pa (Nm^{-2})

iii) வெப்பநிலை T

சென்டிகிரேட் டிகிரி அல்லது செல்சியஸ் டிகிரி (^0C) அலகில் வெப்பநிலை குறிப்பிடப்படுகிறது.

SI அலகில் தனி வெப்பநிலை என்றும், கெல்வின் என்றும் குறிப்பிடப்படுகிறது.

$$K = {}^0C + 273$$

iv) மோல் எண்ணிக்கை n

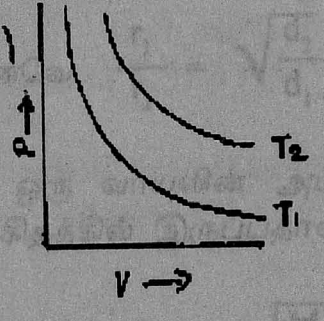
$$\text{வாயுவின் மோல் எண்ணிக்கை} = \frac{\text{வாயுவின் நிறை (m)}}{\text{வாயுவின் மூலக்கூறுநிறை (M)}}$$

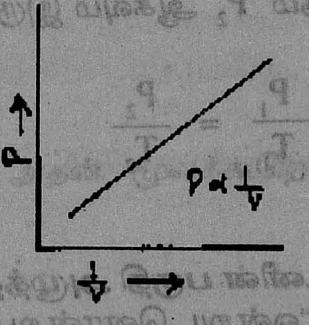
வாயுவிதிகள்

பாயில் விதி (Boyle's law)

" மாறாத வெப்பநிலையில், ஒரு குறிப்பிட்ட நிறையுள்ள வாயுவின் கன அளவும் அழுத்தமும் ஒன்றுக்கொன்று எதிர் விகிதத்தில் இருக்கின்றன.

$P \alpha 1/V$ (T - மாறிலி) அல்லது PV = மாறிலி. மாறிலியின் மதிப்புவாயுவின் நிறையையும் வெப்பநிலையையும் பொறுத்து அமையும்.



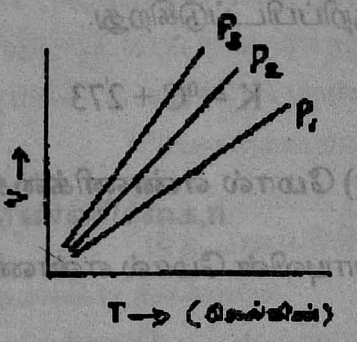


P_1, V_1 என்ற அழுத்தத்தையும் கன அளவையும் கொண்டவாயு P_2, V_2 என்ற அழுத்தத்திற்கும் கன அளவிற்கும் மாறினால்,

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

சார்லஸ் விதி

a) மாறாத அழுத்தத்தில், ஒரு குறிப்பிட்ட நிறையுடைய வாயுவின் கனஅளவு, அதன் தனி வெப்பநிலைக்கு நேர்விகிதத்தில் உள்ளது. $V \alpha T$ (P மாறிலி) அல்லது V/T = மாறிலி (P மாறிலி), T_1 வெப்ப நிலையில் V_1 கனஅளவுள்ள வாயு, T_2 வெப்பநிலையில் V_2 என்ற கனஅளவிற்கு மாறினால், சார்லஸ் விதிப்படி,



$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

b) மாறாத கன அளவில், ஒரு குறிப்பிட்ட நிறையுடைய வாயுவின் அழுத்தம், அதன் தனி வெப்ப நிலைக்கு நேர் விகிதத்தில் உள்ளது.

$P \alpha T$ (V மாறிலி)

அல்லது $\frac{P}{T}$ = மாறிலி (V மாறிலி),

T_1 வெப்பநிலையில் ஒரு குறிப்பிட்ட நிறையுடைய வாயுவின் அழுத்தம், P_1 ஆகவும், T_2 வெப்ப நிலையில் அதன் அழுத்தம் P_2 ஆகவும் இருந்தால்,

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

டால்டனின் பகுதி அழுத்த விதி

"ஒன்றுடனொன்று வினைபுரியாத வாயுக்களின் கலவை ஒரு மூடிய கலனில் உள்ளபோது, மாறாத வெப்ப நிலையில், அதன் மொத்த அழுத்தமானது கலவையிலுள்ள வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்களின் கூட்டுத்தொகையாகும்."

P_1 P_2 P_3 ஆகியவை மூன்று வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்கள் எனில், அவை ஒன்று கலந்திருக்கும்போது ஏற்படும் மொத்த அழுத்தம் P எனக் கொண்டால்,

$$P = P_1 + P_2 + P_3$$

கிரஹாமின் விரவுதல் விதி (Graham's Law of diffusion)

"மாறாத அழுத்தத்தில், ஒரு வாயுவின் விரவுதல் வீதம், அதன் அடர்த்தியின் வர்க்க மூலத்திற்கு எதிர் விகிதத்தில் அமையும்"

$$r \alpha \sqrt{\frac{1}{d}}$$

r - வாயுவின் விரவுதல் வீதம்
d - வாயுவின் அடர்த்தி

ஒரே அழுத்த வெப்பநிலைகளில் உள்ள வாயுக்களின் விரவுதல் வீதங்கள் r_1, r_2 எனில், அவற்றின் அடர்த்திகளான d_1, d_2 ஆகியவற்றோடு அவை விரவுதல் விதியின்படி தொடர்பு படுத்தப்பட்டுள்ளன.

$$r_1 \alpha \sqrt{\frac{1}{d_1}}$$

$$r_2 \alpha \sqrt{\frac{1}{d_2}}$$

எனவே $$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

ஒரு வாயுவின் அடர்த்தி, அதன் மூலக்கூறெடைக்கு நேர்விகிதத்தில் இருப்பதால்,

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$ என்றும் எழுதலாம்.

M_1, M_2 ஆகியவை வாயுக்களின் மூலக்கூறெடைகள்.

கிரஹாம் விதியின் பயன்கள்

1. மூலக்கூறெடை தெரிந்த ஒரு வாயுவின் விரவுதல் வீதத்துடன், மூலக்கூறெடை காணவேண்டிய மற்றொரு வாயுவின் விரவல் வீதத்தை ஒப்பிட்டு, அதன் மூலமாக மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடலாம்.

2. ஒரு நுண் துளைத் தடுப்புத்திரை வழியாக வாயுக்களின் விரவுதல் வீதங்கள் வேறுபடுவதைப் பயன்படுத்தி, அவற்றின் கலவையின் கூறுகளைப் பிரிக்கலாம்.

அவோகாட்ரோ விதி

ஒத்த அழுத்த, வெப்ப நிலைகளில், சமமான கன அளவுள்ள வாயுக்களில் சம எண்ணிக்கையுள்ள மோல்கள் அல்லது மூலக்கூறுகள் இருக்கும்.

$V \alpha n$ (P, T மாறிலிகள்)

சீர்மை வாயுச் சமன்பாடு

பாயில் விதிப்படி, $V \alpha \frac{1}{P}$ (T மாறிலி)

சார்லஸ் விதிப்படி, $V \alpha T$ (P மாறிலி)

அவோகாட்ரோ விதிப்படி $V \alpha n$ (P, T மாறிலிகள்)

இவற்றை ஒன்றுபடுத்தி பொது வாயு விதியைப் பெறலாம்.

$$V \alpha \frac{nT}{P}$$

இதனைச் சீர்மை வாயு விதி என்றும் கூறலாம். இவ்விதியின்படி, ஒரு குறிப்பிட்ட நிறையுடைய வாயுவின் கன அளவு, வாயுவின் மோல்களின் எண்ணிக்கைக்கும், தனி வெப்ப நிலைக்கும் நேர் விகிதத்திலும், அதன் அழுத்தத்திற்கு எதிர்

விகிதத்திலும் இருக்கும். இவ்விதியைச் சமன்பாடாக வெளிப்படுத்தினால்,

$$V = R \cdot \frac{nT}{P}$$

R என்பது வாயு மாறிலி என்றழைக்கப்படும் விகித மாறிலியாகும். $PV = nRT$ என்பது சீர்மை வாயுச் சமன்பாடு எனப்படும்.

ஒரு மோல் வாயுவிற்கு, $(n = 1)$

$$\therefore PV = RT$$

சீர்மை வாயுச் சமன்பாடு வாயுவை விவரிக்கத் தேவையான நான்கு அளவுருக்களையும் தன்னகத்தே பெற்றுள்ளதால் இதனை நிலைச் சமன்பாடு (Equation of state) என்றும் கூறலாம்.

வாயு மாறிலியின் மதிப்பு

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{\text{அழுத்தம்} \times \text{கனஅளவு}}{\text{மோல் எண்ணிக்கை} \times \text{தனி வெப்பநிலை}}$$

$$\text{அழுத்தம்} = \frac{\text{விசை}}{\text{பரப்பளவு}} = \frac{\text{விசை}}{(\text{நீளம்})^2}$$

$$\text{அழுத்தம்} \times \text{கனஅளவு} = \frac{\text{விசை}}{(\text{நீளம்})^2} \times (\text{நீளம்})^3$$

$$= \text{விசை} \times \text{நீளம்} = \text{ஆற்றல்}$$

$$R = \frac{\text{ஆற்றல்}}{\text{மோல்கள்} \times \text{வெப்பநிலை K}}$$

SI அலகில், $P = 1.01325 \times 10^5\ Nm^{-2}$

$V = 22.4136 \times 10^{-3}\ m^3$

$n = 1.0$ மோல்

$T = 273.16\ K.$

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$= \frac{1.01325 \times 10^5\ Nm^{-2} \times 22.4136 \times 10^{-3}\ m^3}{1.0\ \text{மோல்} \times 273.16\ K}$$

$$= 8.314\ Nm\ K^{-1}\ mol^{-1}$$

$1\ Nm = 1J$

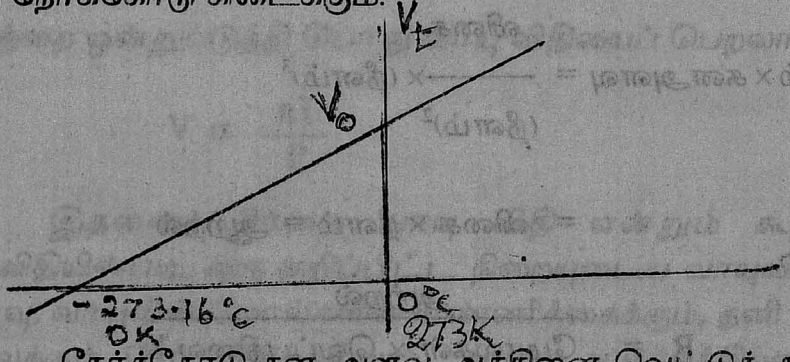
$\therefore R = 8.314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

வெவ்வேறு அலகுகளில் R-ன் மதிப்பு

0.0821 litre atm.K^{-1} mole^{-1}	8.314×10^7 erg K^{-1} mol^{-1}
82.1 ml atm K^{-1} mole^{-1}	8.314 kPa litre K^{-1} mol^{-1}
62.36 Torr litre K^{-1} mole^{-1}	1.987 cal K^{-1} mol^{-1}

தனி வெப்ப நிலை

சார்லஸின் விதியைச் சரிபார்க்கும் வகையில், மாறாத அழுத்தத்தில் ஒரு குறிப்பிட்ட நிறையுள்ள வாயுவின் கன அளவை வெவ்வேறு வெப்ப நிலைகளில் அறிந்து வரைபடமாக்கினால், ஒரு நேர்க்கோடு கிடைக்கும்.



நேர்க்கோடு கன அளவு அச்சினை வெட்டுத் துண்டம் (intercept) V_0 இருக்கும்படி வெட்டுகிறது. இதனை நீட்டித்தால்,

இந்த நேர்க்கோடு வெப்பநிலை அச்சினை -273.16^0 C என்ற வெப்ப நிலையில் வெட்டுகிறது. அதாவது வெப்ப நிலையின் மதிப்பு -273.16^0 C ஆக இருக்கும்போது வாயுவின் கன அளவு, கொள்கையளவில், பூஜ்யமாகிறது. இந்த வெப்பநிலை 'தனிசூன்ய வெப்பநிலை' (Absolute zero) எனப்படும். கொள்கையளவில் அடையக்கூடிய குறைந்த பட்ச வெப்பநிலை இதுவாகும். நடைமுறையில் எந்த வாயுவும் இவ்வெப்ப நிலையை எட்டியதேயில்லை. இந்த வெப்ப நிலையை எட்டுவதற்கு முன்பே வாயு திரவமாகவோ திண்மமாகவோ மாறிவிடும்.

எதிர்பார்த்தபடி இவ்வெப்ப நிலையில் வாயுவின் கனஅளவு பூஜ்யமாவதும் இல்லை. அதன் கன அளவு, மூலக்கூறுகள் நகர இயலாதபடி நெருக்கத்தில் இருக்கும்படியான நிலையில், மூலக்கூறுகள் இடம் பெறும் கன அளவிற்குச் சமமாக இருக்கும். அத்தகைய கன அளவு, புறக்கணிக்கத் தக்க விதத்தில் சிறுமதிப்புடையதாக இருக்கும். தனி சூன்ய வெப்பநிலையை அடிப்படையாகக் கொண்டு, ஒரு புதிய வெப்ப நிலை அலகு வரையறுக்கப்படுகிறது. இது கெல்வின் அலகு அல்லது தனி வெப்பநிலை அலகு என்று வழங்கப்படும். இதன்படி,

$$t\,^0C \equiv (273.16 + t)\,K = TK$$

வாயுக்களின் இயக்கக் கொள்கை (Kinetic theory of gases)

வாயு விதிகள் யாவும் எந்தக் கொள்கை அடிப்படையும் இல்லாமல், ஆய்வு முடிவுகளை அடிப்படையாகக் கொண்டே வகுக்கப்பட்டன. எனவே, வாயுக்களின் பண்புகளையும், அவை வாயு விதிகளைப் பின்பற்றும் போக்கினையும் விளக்கும் பொருட்டு, வாயுக்களின் இயக்கக் கொள்கை முன் வைக்கப்பட்டது. இதைத் தொகுத்துரைப்பதில் பெர்னூலி, கிளாஸியஸ், மாக்ஸ்வெல், போல்ட்ஸ்மன், வாண்டர் வால்ஸ், ஜீன்ஸ் ஆகியோர் பெரும்பங்கு வகிக்கின்றனர். இக்கொள்கை

சில புனைவு கருத்துக்களை அடிப்படையாகக் கொண்டது. அப்புனைவு கருத்துக்களும் அவற்றை மெய்ப்பிக்கும் ஆய்வு முடிவுகளும் வருமாறு:-

புனைவு கருத்துக்கள்	மெய்ப்பித்தல்
1. வாயுக்கள் என்பவை மூலக்கூறுகள் எனப்படும் எண்ணற்ற நுண்துகள்களைக் கொண்டுள்ளன. ஒரு குறிப்பிட்ட வாயுவின் எல்லா மூலக்கூறுகளும் நிறையிலும் உருவளவிலும் ஒத்து இருக்கின்றன	ஒரு குறிப்பிட்ட நிறையுள்ள நீரை 100^0c வெப்பநிலையில் நீராவியாக மாற்றினால், நீராவியின் கனஅளவு நீரின் கன அளவைவிட 1600 மடங்கு அதிகரிக்கிறது. திரவநீரிலுள்ள அதே எண்ணிக்கையுள்ள மூலக்கூறுகள் வாயுநிலையில் அதிககன அளவிற்கு விரிகின்றன. மேலும், வாயுக்களை அழுத்தத்தின் மூலம் சுருக்க முடியும். திட்ட வெப்ப அழுத்தநிலையில், O_2, H_2, N_2 போன்ற வாயுக்களில் மூலக்கூறுகளின் கனஅளவு மொத்த கனஅளவில் 0.014% மட்டுமே. 99.986% வெற்றிடமே மேற்கூறியவை 1, 2 ஆகிய புனைவு கருத்துக்களை மெய்ப்பிக்கின்றன
3. மூலக்கூறுகள் யாவும் மிகுந்த திசை வேகத்துடன் இயங்கிக் கொண்டிருக்கின்றன. அவற்றின் இயக்கத்தின்போது அவை ஒன்றுடன் ஒன்று மோதிக் கொள்கின்றன.	காற்றில் தூசுத்துகள்களின் ஒழுங்கற்ற வேகமான இயக்கத்தை, இருண்ட அறையில் செலுத்தப்படும் ஒளிக்கீற்றில் காண இயலும். வாயுமூலக்கூறுகள் மோதுவதால் இவ்வாறு நிகழலாம்.

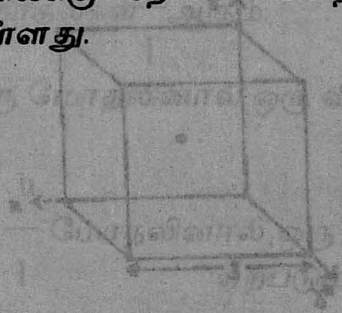
4 கோள வடிவுடைய மூலக் கூறுகள் ஒன்றுடன் ஒன்று மீள் முறையில் மோதிக் கொள் கின்றன. மோதலின் போது அவற்றிடையே ஆற்றல் பரி மாற்றம் நிகழுமேயன்றி, ஆற்றல் இழப்பு நிகழ்வதில்லை.

மூலக்கூறுகளுக்கிடையே மோதல்கள் மீள் முறையில் இல்லாவிடில், உராய்வு விசை களால், அவற்றின் ஆற்றல் குறைந்து, வாயு இயக்கம் நிறுத்தப்படும். அவ்வாறு நடக்காததால் இக்கருத்து மெய்யானதாகும்.

5. மூலக்கூறுகள் கொள்கலனின் பக்கச் சுவர்களிலும் மோதும். இந்த மோதல் களால் சுவர்கள் மீது அழுத்தம் ஏற்படும்.

ஒரு கொள்கலனில் வைக்கப் பட்டுள்ள வாயு மூலக் கூறு கள், அவற்றின் இயக்கத்தின் போது, தமக்குள்ளும், கொள் கலனின் பக்கச் சுவர்கள் மீதும் மோதுவது தவிர்க்க முடியாதது. எண்ணற்ற மூலக் கூறுகள் சுவரின் உட்புறத்தில் மோதுவதால், சுவரின் மீது ஒரு தள்ளுவிசை உண்டாகும். சுவரின் ஓரலகு பரப்பளவின் மீது ஏற்படுத்தப் படும் விசையே அழுத்தம் எனப் படும். பலூனுக்குள் காற்றைச் செலுத்தும்போது அது உப்பி விரிவது இதற்குச் சான்றாகும்.

6. மூலக் கூறுகளின் சராசரி இயக்க ஆற்றல் தனி வெப்ப நிலைக்கு நேர் விகிதத்தில் உள்ளது.



வெப்பநிலையை அதிகரித்தால், மூலக்கூறுகளின் திசைவேகம் அதிகரிக்கிறது. வெப்பநிலை குறைந்தால் மூலக்கூறுகளின் இயக்கமும் குறையும். குளிர் வித்தலின் மூலம் வாயுக் களைத் திரவமாக்கும் செயல் இக்கருத்தை மெய்ப்பிக்கிறது.

7. மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நிலவும் ஈர்ப்பு அல்லதுவிலக்கு விசைகள்புறக்கணிக்கத்தக்கவை.

வாயு அழுத்தத்திற்குட் பட்டு சுருங்கி இருக்கும் போது, மூலக்கூறுகள் நெருங்கி இருக்கும். ஆனால், அழுத்தத்தைக் குறைத்தால் வாயு தயக்க மின்றி விரிவடையும். மூலக்கூறுகளிடையேஈர்ப்பு விசைகள் புறக்கணித்தக் கனவாய் இருந்தால் மட்டுமே இவ்வாறு நிகழும்.

8. புவிஈர்ப்பு விசையால் மூலக்கூறுகளுக்கு பாதிப்பு ஏற்படுவதில்லை.

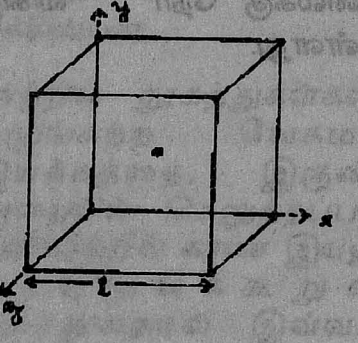
வாயுக்கள்ஒன்றுடனொன்று எல்லா விகிதங்களிலும் கலக்கின்றனகாற்றுநிரம்பிய கலனைபுரோமின்போன்ற கனமான வாயு நிரம்பிய கலம் மீது கவிழ்த்தால், புவிஈர்ப்பு விசையின் பாதிப்பின்றி காற்றுடன் கலப்பதற்கு புரோமின் மேல்நோக்கி நகரும்.

அடிப்படை இயக்கச் சமன்பாட்டை வருவித்தல்

இயக்கக் கொள்கையின் கூற்றுகளின் அடிப்படையில் இயக்கச் சமன்பாடு வருவிக்கப்பட்டுள்ளது. இச்சமன்பாடு

$$P = \frac{mnc^2}{3V}$$

P - வாயுவின் அழுத்தம்
V - வாயுவின் கனஅளவு
n - மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை
m - மூலக்கூறின் நிறை
c - மூலக்கூறின் திசைவேகம்



இச்சமன்பாட்டின் மூலம் l அலகுகள் பக்க அளவு கொண்ட ஒரு கனசதுரக்கலனில் அடைக்கப்பட்டுள்ள வாயுவின் அழுத்தத்திற்கு ஒரு தோற்றமளிக்கப்பட்டுள்ளது. இக்கலனிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை n; மூலக்கூறின் நிறை m மூலக்கூறின் சராசரி திசைவேகம் c செ.மீ / செகண்ட். இது சராசரி திசைவேக வர்க்க மூலம் எனப்படும். இந்த திசைவேகம், கன சதுரத்தின் மூன்று பரிமாணங்களுக்கும் இணையாக, ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக நிற்கும் மூன்று திக்குகளிலும் x, y, z என்ற மூன்று கூறுகளாகப் பகுக்கப்படும். திசைவேகத்திற்கும், திசை வேகக்கூறுகளுக்கும் உள்ள தொடர்பு

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$ ஆகும்.

விநாடிக்கு u செ.மீ தூரம் செல்லும் ஒரு மூலக்கூறு x-அச்சிற்கு இணையாக. சுவரை நோக்கிச் சென்று, அதில் மோதிவிட்டு, அதே திசைவேகத்துடன் எதிர்த்திசையில் திரும்பி விடுகிறது.

சுவரில் மோதுவதற்கு முன் மூலக்கூறின் உந்தம் = mu

சுவரில் மோதிய பின் மூலக்கூறின் உந்தம் = – mu

∴ உந்த மாற்றம் = mu – (– mu)
= 2mu

கனசதுரத்தின் பக்கஅளவு l செமீ; ஆகையால், மூலக்கூறு ஒரு மோதலை நிகழ்த்த l செமீ. தூரத்தைக் கடக்க வேண்டியுள்ளது மூலக்கூறின் திசைவேகம் u செமீ/செகண்ட். எனவே, ஒரு விநாடியில் மூலக்கூறு சுவரின் மீது நிகழ்த்தும்

$\frac{u}{l}$ மோதல்கள் ஆகும்.

ஒரு மோதலினால் ஒரு விநாடியில் ஏற்படும் உந்தமாற்றம் } = 2mu

∴ $\frac{u}{l}$ மோதலினால் ஒரு விநாடியில் ஏற்படும் உந்த மாற்றம் } = $2mu \times \frac{u}{l}$

$$\left.\begin{array}{l}\text{x அச்சின் வழி நகரும் மூலக்கூறுகளால்}\\ \text{ஏற்படும் விசை}\end{array}\right\} = \frac{2mu^2}{l}$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{x அச்சின் வழி நகரும் n}\\ \text{மூலக்கூறுகளால் ஏற்படும் விசை}\end{array}\right\} = \frac{2mnu^2}{l}$$

அவ்வாறே,

$$\left.\begin{array}{l}\text{y அச்சின் வழி நகரும் n மூலக்}\\ \text{கூறுகளால் ஏற்படும் விசை}\end{array}\right\} = \frac{2mnv^2}{l}$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{z அச்சின் வழி நகரும் n மூலக்கூறுகளால்}\\ \text{ஏற்படும் விசை}\end{array}\right\} = \frac{2mnw^2}{l}$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{n மூலக்கூறுகள் மூன்று திக்குகளிலும்}\\ \text{நகர்ந்து ஏற்படுத்தும் மொத்தவிசை}\end{array}\right\} = \frac{2mnu^2}{l} + \frac{2mnv^2}{l} + \frac{2mnw^2}{l}$$

$$= \frac{2mn}{l}(u^2+v^2+w^2)$$

$$= \frac{2mnc^2}{l}$$

அழுத்தம் என்பது ஓரலகுப் பரப்பின் மீது வாயு ஏற்படுத்தும் விசை அதாவது,

$$\text{அழுத்தம்} = \frac{\text{மொத்த விசை}}{\text{மொத்தப் பரப்பளவு}}$$

கனசதுரத்திற்கு ஆறு பக்கங்கள் உள்ளன; பக்க நீளம் l செமீ எனவே மொத்த பரப்பளவு $= 6\ l^2$

$$\text{அழுத்தம்} = \frac{2mnc^2}{l \times 6\ l^2} = \frac{2mnc^2}{6\ l^3}$$

l^3 என்பது கன சதுரத்தின் கனஅளவைக் (V) குறிக்கும்.

$$\therefore \text{அழுத்தம்}\ P = \frac{mnc^2}{3V}$$

இதுவே வாயு இயக்கச் சமன்பாடாகும்.

இயக்கச் சமன்பாட்டிலிருந்து வாயு விதிகளை வருவித்தல்

1. பாயில் விதி

மாறா வெப்ப நிலையில், குறிப்பிட்ட நிறையுடைய வாயுவின் அழுத்தம் அதன் கன அளவிற்கு எதிர் விகிதப் பொருத்தத்தில் இருக்கும்.

அதாவது T மாறா நிலையில் PV = மாறிலி

வாயு இயக்கச் சமன்பாடு $PV = \frac{1}{3} mnc^2$

இதை இரண்டால் பெருக்கி, இரண்டால் வகுத்தால்

$$PV = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} mnc^2$$

$\frac{1}{2} mnc^2$ என்பது மூலக்கூறுகளின் இயக்க ஆற்றலைக் குறிப்பிடும் வெப்பநிலை மாறா நிலையில், வாயு மூலக்கூறுகளின் இயக்க ஆற்றலும் மாறிலியாகும். இதைத் தொடர்ந்து, PV = ஒரு மாறிலி என்று கூறலாம். இதுவே பாயில் விதியாகும்.

சார்லஸ் விதி

மாறாத அழுத்தத்தில், குறிப்பிட்ட நிறையுடைய வாயுவின் கன அழுத்தம் அதன் தனி வெப்பநிலைக்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும்.

வாயு இயக்கச் சமன்பாடு: $PV = \frac{1}{3} mnc^2$

இதை இரண்டால் பெருக்கி இரண்டால் வகுத்தால்

$$V = \frac{2}{3P} \times \frac{1}{2} mnc^2$$

வாயு மூலக்கூறுகளின் இயக்க ஆற்றல், தனி வெப்ப நிலைக்கு நேர் விகிதப் பொருத்த முடையது என்பது இயக்கக் கொள்கையின் கூற்று.

எனவே, $\frac{1}{2}$ mnc^2 α T

அல்லது, $\frac{1}{2} mnc^2 = KT$ K - மாறிலி

இதை இயக்கச் சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்,

$$V = \frac{2}{3P} \times KT$$

Pமாறிலியாக உள்ள போது $V \alpha T$

இதுவே சார்லஸ் விதியாகும். -----

கிரஹாமின் விரவுதல் விதி

மாறாத அழுத்தத்தில், ஒரு வாயுவின் விரவுதல் வீதம், அதன் அடர்த்தியின் வர்க்க மூலத்திற்கு எதிர் விகிதத்தில் அமையும்.

வாயு இயக்கச் சமன்பாடு : $PV = \frac{1}{3} mnc^2$

அல்லது $3PV = mnc^2$

ஆனால் $mn = M$ (மூலக்கூறு நிறை)

எனவே $3PV = Mc^2$

அல்லது $c^2 = \frac{3PV}{M} = \frac{3P}{M/V}$

$\frac{M}{V} = D$ (அடர்த்தி)

$\therefore c^2 = \frac{3P}{D}$

$$c = \sqrt{\frac{3P}{D}}$$

மாறாத அழுத்த நிலையில் $\sqrt{3P}$ ஒரு மாறிலியாகும்.

எனவே C = மாறிலி $\times \frac{1}{\sqrt{D}}$

அல்லது $C \alpha \frac{1}{D}$

விரவுதல் வீதம் r மூலக்கூறுகளின் திசை வேகத்திற்கு (c) நேர் விகிதத்தில் இருக்கும். அதாவது $r \alpha c$

எனவே தொடர்பை $r \alpha \frac{1}{D}$ என்று எழுதலாம். இதுவே கிரஹாமின் விதி.

4. அவோகாட்ரோ விதி

ஒத்த வெப்ப அழுத்த நிலைகளில் சமகன அளவுள்ள எல்லா வாயுக்களிலும் சம எண்ணிக்கையில் மூலக்கூறுகள் இருக்கும்.

இரு வேறு வாயுக்களுக்கு வாயு இயக்கச் சமன்பாட்டைத் தனித்தனியாக எழுதினால்,

$$P_1 = \frac{1}{3} \frac{m_1 n_1 c_1^2}{V_1}$$

$$P_2 = \frac{1}{3} \frac{m_2 n_2 c_2^2}{V_2}$$

இரு வாயுக்களும் ஒத்த அழுத்த நிலையில் இருப்பதால் $P_1 = P_2$

எனவே, $\frac{1}{3} \frac{m_1 n_1 c_1^2}{V_1} = \frac{1}{3} \frac{m_1 n_1 c_2^2}{V_2}$

வாயுக்களின் கன அளவுகள் சமமாக இருப்பதால் $V_1 = V_2$

எனவே, $\frac{1}{3} m_1 n_1 c_1^2 = \frac{1}{3} m_2 n_2 c_2^2$ .....(1)

இரு வாயுக்களும் ஒத்த வெப்ப நிலையில் இருப்பதால், மூலக்கூறின் இயக்க ஆற்றல்களும் சமமாக இருக்கும்.

அதாவது $\frac{1}{2} m_1 c_1^2 = \frac{1}{2} m_2 c_2^2 \ldots .(2)$

$$1 \div 2, \quad \frac{\frac{1}{3} m_1 n_1 c_1^2}{\frac{1}{2} m_1 c_1^2} \quad \frac{\frac{1}{3} m_2 n_2 c_2^2}{\frac{1}{2} m_2 c_2^2}$$

அதாவது $n_1 = n_2$

இவ்வாறு வாயு இயக்கச் சமன்பாட்டிலிருந்து அவோகாட்ரோ விதி வருவிக்கப்பட்டது.

5. டால்டனின் பகுதி அழுத்த விதி

மாறா வெப்பநிலையில், தமக்குள் வினை புரியாத வாயுக்களின் கலவையின் மொத்த அழுத்தம், அந்த வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்களின் கூட்டுத்தொகைக்குச் சமமாகும்.

1,2,3 என்னும் மூன்று வேறுப்பட்ட வாயுக்களின் கலவையில்,
n_1, n_2, n_3 என்பவை வாயுக்களின் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கைகள்
m_1, m_2, m_3 என்பவை வாயு மூலக்கூறுகளின் நிறைகள்
c_1, c_2, c_3 என்பவை அவற்றின் திசை வேகங்கள்
p_1, p_2, p_3 என்பவை வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்கள்

வாயுக் கலவையின் கனஅளவு V எனில் ஒவ்வொரு வாயுவிற்குமுரிய இயக்கச் சமன்பாடு,

$$P_1V = 1/3\, m_1 n_1 c_1^2 \quad \ldots\ldots\ldots -1$$
$$P_2V = 1/3\, m_2 n_2 c_2^2 \quad \ldots\ldots\ldots -2$$
$$P_3V = 1/3\, m_3 n_3 c_3^2 \quad \ldots\ldots\ldots -3$$

(1) + (2) + (3,)

$$V(P_1+P_2+P_3) = 1/3\,(m_1 n_1 c_1^2 + m_2 n_2 c_2^2 + m_3 n_3 c_3^2) \ldots\ldots (4)$$

வாயுக்கள் கலவையாக இருப்பதால், அவை ஒரே சீரான வெப்பநிலையில் இருக்கும். எனவே, அவற்றில் இயக்க ஆற்றல்களும் சமமாக இருக்கும்.

அதாவது $1/2\ m_1c_1^2 = 1/2\ m_2c_2^2 = 1/2\ m_3c_3^2 = 1/2mc^2$

இத்தொடர்பை (4) சமன்பாட்டில் பயன்படுத்தினால்,

$$V(P_1 + P_2 + P_3) = 1/3\ (n_1 + n_2 + n_3)\ mc^2 \ldots\ldots (5)$$

வாயுக்கலவையின் மொத்த அழுத்தம் P என்றால், வாயுக் கலவைக்குரிய இயக்கச் சமன்பாடு.

$$PV = 1/3\ (n_1 + n_2 + n_3)\ mc^2 \ldots\ldots (6)$$

(5), (6), சமன்பாடுகளை ஒப்பிடலாம்.

$$P = P_1 + P_2 + P_3$$

இதுவே, டால்டனின் பகுதி அழுத்த விதியாகும்.

6. இயக்க ஆற்றல்

மூலக்கூறுகளின் இடப்பெயர்ச்சிக்குரிய இயக்க ஆற்றலுக்கும், இயக்கச் சமன்பாட்டிலிருந்து, ஒரு தோற்றம் வகுவிக்கப்படுகிறது.

வாயு இயக்கச் சமன்பாடு $PV = 1/3\ mnc^2$

$= 2/3 \times 1/2\ mnc^2$ (n மூலக்கூறுகளின் இயக்க ஆற்றல்)

$\therefore PV = 2/3 \times K.E.$

ஒரு மோல் சீர்மை வாயுவிற்கு வாயுச் சமன்பாடு

$$PV = RT$$

இரு சமன்பாடுகளையும் ஒப்பிடுமிடத்து

$$2/3 \text{ K.E.} = RT$$

அல்லது $$\text{K.E.} = 3/2 RT$$

3/2 R என்பது ஒரு மாறிலியாதலால், இத்தொடர்பு K.E. α T ஆகும்.

இவ்வாறாக, வாயுவின் இயக்க ஆற்றல் தனி வெப்பநிலைக்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்குமேயன்றி, அழுத்தத்தையோ, வாயுவின் தன்மையையோ சார்ந்திருக்காது. இது மாக்ஸ்வெல் பொதுவிதி (Maxwell's Generalisation) எனப்படும்.

7. மூலக்கூறின் திசைவேகம்

வாயு மூலக்கூறின் திசைவேகம், பருமம அளவும் திசையும் உடைய அளவுருவாகும். எனவே வாயுவின் இயக்க ஆற்றல், அழுத்தம் முதலியவற்றைக் கணக்கிடும்போது, திசை வேக வர்க்க மூலம் பயன்படுத்தப்படவேண்டும். c_1, c_2, c_3 மீட்டர் / செகண்ட் ஆகியவை வெவ்வேறு மூலக்கூறுகளின் திசைவேகங்கள் எனில், அவற்றை வர்க்கப்படுத்தி அதற்கு சராசரித் தொகையைக் கணக்கிட்டு, அதற்கு வர்க்கமூலம் எடுத்தால் அது திசை வேக வர்க்கமூலம் எனப்படும்.

$$c = \sqrt{\frac{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 \ldots\ldots c_n^2}{n}}$$

வாயு இயக்கச் சமன்பாடு $PV = 1/3\ mnc^2$

அல்லது $c^2 = 3PV/mn$

1 மோல் வாயுவிற்கு $c^2 = 3PV/mN$ [N அவோகாட்ரோ எண்]

ஆனால் $mN = M$ - மூலக்கூறு நிறை

$\therefore c^2 = 3PV/M$

அல்லது $c = \sqrt{3PV/M}$ ..... (1)

ஆனால் $M/V = d$ -அடர்த்தி

$c = \sqrt{3p/d}$ ..... (2)

ஆனால் $PV = RT$

எனவே $c = \sqrt{3RT/M}$ ..... (3)

(1), (2), (3) ஆகிய மூன்று சமன்பாடுகளும் திசை வேக வர்க்க மூலத்தைக் கணக்கிடப் பயன்படுத்தப்படும்.

மூலக்கூறுகளின் சராசரி திசைவேகம் $= \frac{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 \ldots\ldots c_n^2}{n}$ ஆகும்.

திசை வேக வர்க்க மூலத்தை விட இதன் மதிப்பு குறைவாகும்.

8. திசை வேகமும் வெப்பநிலையும்

இயக்க ஆற்றல் = $\frac{1}{2} mnc^2$

$\therefore K.E \alpha c^2$ .....(1)

மேலும் $K.E. = 3/2 RT$

அதாவது $K.E. \alpha T$ .... (2)

(1), (2) சமன்பாடுகளிலிருந்து,

$$c^2 \alpha T -$$

அல்லது $c \alpha \sqrt{T}$

$T = 0$ ஆகும் போது $c = 0$ ஆகும். அதாவது, தனிசூன்ய வெப்பநிலையில் மூலக்கூறுகளின் இயக்கம் நின்றுவிடும்.

மாக்ஸ் வெல்லின் திசை வேகப்பங்கீட்டு விதி

வாயு மூலக்கூறுகளின் இலக்கற்ற இயக்கங்களின்போது நிகழும் மோதல்களால் அவற்றின் நகர்வேகங்கள் தொடர்ந்து மாறியவாறு இருக்கின்றன. m என்ற நிறையுடைய ஒரு வாயு மூலக்கூறின் திசைவேகம் u. இந்தத் திசைவேகக் கூறுடன் தொடர்பான இயக்க ஆற்றல் $E = \frac{1}{2} mu^2$. u விலிருந்து u+du எனும் வரம்புக்குள் மூலக்கூறின் திசைவேகக் கூறு அமையக் கூடிய நிகழ்தகவு f(u)du ஆகும். மூலக்கூறின் ஆற்றல் ε என்றமையக் கூடிய நிகழ்தகவு $e^{-\varepsilon/KT}$ க்கு நேர்விகிதத்திலுள்ளது.
இவற்றின்மூலம்,

$$f(u)\, du \alpha\ e^{-\varepsilon/KT} \quad \alpha \quad e^{-mu^2/2KT}$$

$$= A.\, e^{-mu^2/2KT}\, du \ldots\ldots (1)$$

A - விகித மாறிலி. இதன் மதிப்பு அறியப்பட வேண்டுமாயின், நிகழ் தகவு ஒரலகாயிருக்க வேண்டும்.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(u)\, du. = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-mu^2/2KT}\, du = 1. \ldots\ldots (2)$$

திசைவேகக் கூறைத் தொகைப்படுத்த வேண்டிய வரம்புகள் $-\infty$ யிலிருந்து $+\infty$வரையிலாகும். $\frac{m}{2KT} = a$ என்று எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. தொகைப்படுத்தியதன் மதிப்பு:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-au^2} du = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} = \left(\frac{2\pi KT}{m}\right)^{1/2} \quad \ldots\ldots(3)$$

(2), (3) ஆகிய சமன்பாடுகளிலிருந்து,

$$A \left(\frac{2\pi KT}{m}\right)^{1/2} = 1$$

$$\text{ஆகவே } A = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{1/2} \quad \ldots\ldots(7)$$

இதை (1)சமன்பாட்டில் பொருத்தினால்,

$$f(u)\,du = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{1/2} . e^{-mu^2/2KT} . du$$

இது ஒரு திசையில் செயல்படும் மாக்ஸ்வெல் திசைவேகப் பங்கீடாகும். மற்ற இரு பரிமாணங்களிலும், மூலக்கூறின் திசைவேகக் கூறுகள் (v, w எனில்)

$$f(u, v, w) = f(u)\, f(v)\, f(w)$$

$$f(u, v, w)\, du.\, dv.\, dw = f(u)\, du \times f(v)\, dv \times f(w)\, dw.$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} exp\left[\frac{m(u^2 + v^2 + w^2)}{2KT}\right](du.\, dv.\, dw)$$

ஆனால் $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$.

c யிலிருந்து c + dc வரையிலான வரம்புக்குள் திசைவேகத்தைப் பெற்றுள்ள மூலக்கூறுகளின் பின்னம் கண்டுபிடிக்கப்பட

வேண்டும். இந்த மூலக்கூறுகளின் திசைவேக மையங்கள், $4\pi c^2 dc$ என்ற கனஅளவுள்ள ஒரு கோளக் கூட்டினுள் அமைந்துள்ளன. இதிலிருந்து,

$$f(c)\,dc = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} c^2 \exp\ (-mc^2 / 2KT)\,.dc. \quad \ldots (8)$$

என்ற முடிவை மாக்ஸ்வெல் கண்டுபிடித்தார். இது மாக்ஸ்வெல்லின் மூலக்கூறு திசை வேகப் பங்கீடு எனப்படும் $f(c)\,dc$ என்பது c யிலிருந்து $c + dc$ வரையிலான வரம்புக்குள் திசைவேகத்தைப் பெற்றுள்ள மூலக்கூறுகளின் பின்னத்தைக் குறிக்கும். வாயு மூலக்கூறுகளின் மொத்த எண்ணிக்கை n எனில், இந்த பின்னம் dn/n ஆகும். மூலக்கூறு நிறை $m = M/N_A$ இதில் M என்பது மோலார் நிறை; N_A என்பது அவோகாட்ரோ எண். இதற்கேற்ப சமன்பாடு (8) பின்வருமாறு எழுதப்படலாம்.

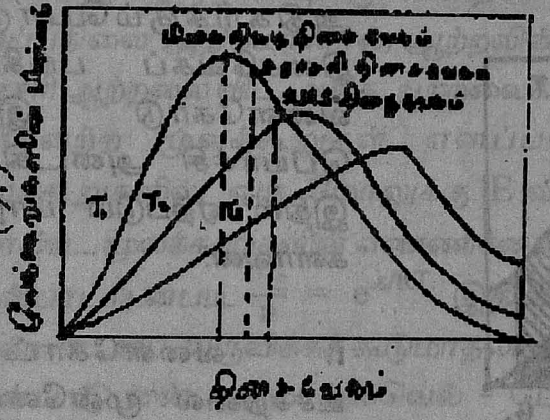
$$\frac{dn}{n} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} c^2 \exp\left(\frac{-Mc^2}{2RT}\right) . dc.$$

R - வாயு மாறிலி = $K \times N_A$; K - போல்ட்ஸ்மன் மாறிலி. இச்சமன்பாட்டை மாற்றி எழுதினால்,

$$\frac{1}{n} . \frac{dn}{dc} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} . e^{-Mc^2/2RT} . c^2$$

$\frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dc}$ என்னும் அங்கம், c திசைவேகம் கொண்ட மூலக்கூறுகளைக் கணக்கிடும் நிகழ்ச்சித் தகவைக் (probability) குறிக்கிறது. வாயுவின் மூலக்கூறு எடை தெரிந்தால் எந்தவொரு வெப்பநிலையிலும் குறிப்பிட்ட திசைவேகத்தை உடைய மூலக்கூறுகளின் பின்னத்தைக் கணக்கிடலாம். வெப்பநிலை மாறாத வரையில் இந்த பின்னத்தின் மதிப்பு மாறுவதில்லை. வாயு மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையில் பெரும் மாற்றம் ஏற்படாத வகையில் வாயுவின் அளவு மாறினால் கூட, பின்னத்தின் மதிப்பு மாறுவதில்லை.

மாக்ஸ்வெல்லின் விதி: "மாறாத வெப்பநிலையில், ஒரு குறிப்பிட்ட வரம்புக்குட்பட்ட திசைவேகத்துடன் இயங்கும் மூலக்கூறுகளின் பின்னம் மாறாதிருக்கும்". இதனை விளக்க, மூலக்கூறுகளின் திசைவேகங்கள், அவற்றைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் பின்னங்களுக்கெதிராக வரைபடம் வரையப்படுகின்றன.



இவ்வரைப்படம் மூலம் அறிவது

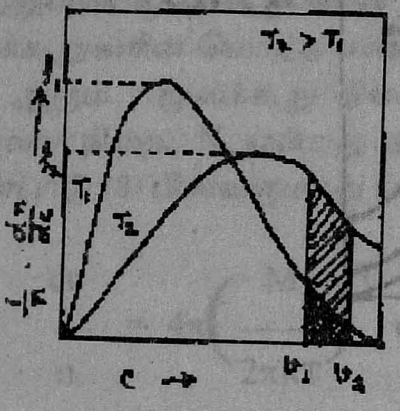
i. பூஜ்யத்தை விட அதிகமான திசை வேகம் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை, திசைவேகம் அதிகரிக்க அதிகரிக்க, அதிகரித்துக் கொண்டே வரும். அது ஓர் உச்சநிலையை அடைந்த பின், மேலும் திசைவேகம் அதிகரிக்கையில் பூஜ்யத்தை நோக்கிக் குறைந்து கொண்டே வரும். வளைகோட்டின் அடியிலுள்ள பரப்பு மொத்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையைக் குறிக்கிறது.

ii. மிக அதிக அல்லது மிகக் குறைந்த திசைவேகம் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் பின்னம் மிகக் குறைவு.

iii. ஒரு குறிப்பிட்ட திசைவேகம் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை அதிகபட்சமாக உள்ளது.

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், மிக அதிக பட்ச மூலக்கூறுகள் பெற்றுள்ள திசைவேகம் மிகை நிகழ் திசைவேகம் (most probable velocity) எனப்படும். இது வளைகோட்டின் உச்சநிலையில் உள்ளது. குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், இதன் மதிப்பு கன அளவைச் சார்ந்தது.

திசை வேகப் பங்கீட்டின் மீது வெப்பநிலை ஏற்படுத்தும் விளைவுகள்



வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்பொழுது திசைவேகப் பங்கீட்டு வளைகோடு இடப் பெயர்ச்சி அடைகிறது. இதில் ஏற்படும் மாற்றங்களாவன.

i. வளைகோட்டின் உச்சநிலை முன்னோக்கி இடம் பெயர்ந்துள்ளது.

ii. வளைகோட்டின் உச்சநிலை கீழ்நோக்கி இடம்பெயர்ந்து, அகலமாகி உள்ளது.

இந்த மாற்றங்களின் மூலம் அறியப்படுவன.

i. வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்போது, மிக நிகழ்வு திசை வேகத்தின் மதிப்பு அதிகரிக்கும்.

ii. வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்போது மிகை நிகழ் திசைவேகம் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் பின்னம் குறைகிறது. ($f_2 < f_1$)

iii. வெப்பநிலை உயரும்போது, அதிக திசை வேகம் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் பின்னம் அதிகரிக்கிறது.

இவ்விளைவை மாக்ஸ்வெல் சமன்பாட்டிலிருந்து அறியலாம். $e^{-Mc^2/2RT}$ என்பது போல்ட்ஸ்மன் காரண எண் எனப்படும். வெப்பநிலை T அதிகரித்தால் $e^{-Mc^2/2RT}$ மதிப்பும் அதிகரிக்கும். மேலும், ஒரு மூலக்கூறின் இயக்க ஆற்றல் $\frac{1}{2}mc^2$ ஆகும். ஆகவே,

$$e^{-Mc^2/2RT} = e^{-\varepsilon/RT}$$

ε என்பது ஒரு வாயு மூலக்கூறின் ஆற்றலைக் குறிக்கும். வெப்பநிலை அதிகமானால், ஆற்றலின் மதிப்பும் அதிகமாகும். சராசரி ஆற்றலை விட அதிக ஆற்றலைக் கொண்ட மூலக்கூறுகள் கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகள் எனப்படும். மொத்தம் n மூலக்கூறுகளில், ஒரு மோலுக்கு E வீதம், அதிக ஆற்றலைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை n_E எனில், போல்ட்ஸ்மன் சமன்பாட்டின்படி $\frac{n_E}{n} = e^{-\varepsilon/RT}$. இதிலிருந்தும் மாக்ஸ்வெல் சமன்பாட்டை வருவிக்கக் கூடுமாதலால், திசைவேகப் பங்கீட்டுச் சமன்பாடு என்பது மாக்ஸ்வெல் - போல்ட்ஸ்மன் சமன்பாடு என்றும் அழைக்கப்படும்.

மாக்ஸ்வெல்லின் மூலக்கூறு ஆற்றல் பங்கீடு

$$f(c)\,dc = 4\pi (m/2\pi KT)^{3/2} c^2 e^{-mc/2KT}$$

இந்த சமன்பாட்டிருந்து மூலக்கூறுகளின் இடப் பெயர்ச்சிக்குரிய இயக்க ஆற்றல் மூலக்கூறுகளிடையே எவ்வாறு பங்கிடப்பட்டுள்ளது என்பதை அறியலாம். ε, $\varepsilon + d\varepsilon$ என்னும் வரம்புக்குட்பட்ட ஆற்றல் மதிப்பைப் பெற்றுள்ள மூலக்கூறுகளின் பின்னம் dn_ε/n பின்வருமாறு நிர்ணயிக்கப்படும்.

$$\varepsilon = 1/2\, mc^2$$

$$c = \left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{1/2}$$

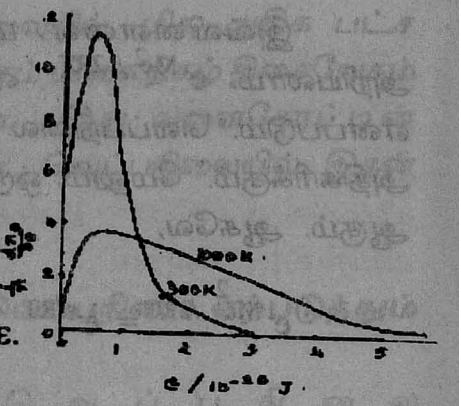
ஆகவே, $2c\,dc = 2/m\,d\varepsilon$

அல்லது $cdc = d\varepsilon/m$

$c^2dc = c.\,d\varepsilon/m$

ஆனால் $c = \left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{1/2}$

ஆகவே, $c^2dc = \left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)\frac{d\varepsilon}{m} = \frac{\sqrt{2\varepsilon}}{m^{3/2}}.d\varepsilon.$



$c^2\,dc$ யின் மதிப்பை மேற்கண்ட மாக்ஸ்வெல் சமன்பாட்டில் பதிலீடுசெய்தால்,

$$\frac{dn_\varepsilon}{n} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2}\left(\frac{\sqrt{2\varepsilon}}{m^{3/2}}\right)d\varepsilon.\,e^{(-\varepsilon/KT)}$$

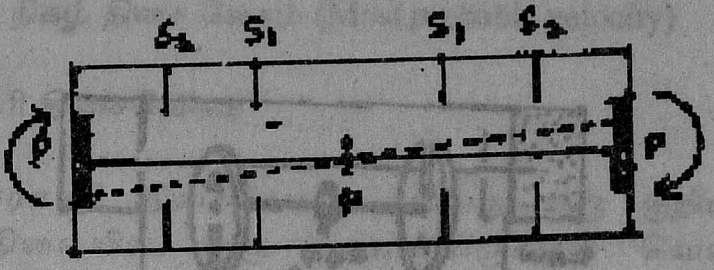
$$= \frac{2\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\pi}\,(KT)^{3/2}}\,.\,e^{-\varepsilon/KT}\,.\,d\varepsilon$$

இதுவே இயக்க ஆற்றல் பங்கீட்டிற்கான மாக்ஸ்வெல் சமன்பாடு.இரு வேறுவெப்பநிலைகளில் மாக்ஸ்வெல்லின் இயக்கஆற்றல் எவ்வாறு பங்கிடப்பட்டுள்ளது என்பதை வரைபடம் காட்டுகிறது. இதில் $1/n.\frac{dn_\varepsilon}{d\varepsilon}$ மதிப்புகள், ε மதிப்புகளுக்கு எதிராக வரையப்பட்டுள்ளன இதிலிருந்து இயக்க ஆற்றல் பங்கீடு வெப்ப நிலையை மட்டுமே சார்ந்துள்ளது, வாயுவின் நிறையைச்சார்ந்ததல்ல என்பது தெளிவாகிறது. இந்த வளைகோட்டின் உச்சநிலை மிகை நிகழ் இயக்க ஆற்றல் எனப்படும்.

பங்கீட்டு விதியைச் சரி பார்த்தல்

1. ஸ்டெர்ன் ஆய்வு முறை

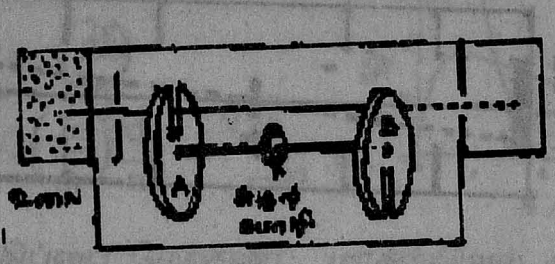
ஒரு வரைச் சட்டத்தில் இரண்டு இணை சிறு புழைகள் உள்ளன. மையத்தில் F என்னும் வெள்ளி பூசப்பட்ட பிளாட்டினம்



தகடு வைக்கப்பட்டுள்ளது. மின்னாற்றலைப் பயன்படுத்தி இதைச் சூடுபடுத்தினால், சில்வர் அணுக்கள் ஆவியாகி, சிறு புழைகள் வழியாக வெளியேறி PPஎன்னும் தட்டுகளில் படிகின்றன. இவை செல்லும் பாதை PFP ஆகும். சில்வர் அணுக்களிடையே நிகழும் மோதல்களைக் குறைக்கும் பொருட்டு, இச்சட்டம் வெற்றிடத்தினுள் வைக்கப்பட்டுள்ளது. F வழியாகச் செல்லும் செங்குத்து அச்சின் வழியே வரைச்சட்டம் சுழற்றப்படுகிறது. சில்வர் அணுக்கள் செல்லும் திக்கு மாறாதெனினும், P என்னும் இலக்கை அடைய அது எடுத்துக் கொள்ளும் நேரமும், பாதையும் மாறும். புதிய பாதை உடைகோடுகளால் காட்டப்பட்டுள்ளது. எல்லா அணுக்களும் சமமான வேகத்துடன் நகராததால், P என்னும் தட்டில் ஒரு மெல்லிய கோட்டிற்கு பதிலாக குறுகிய பட்டை வடிவில் சில்வர் படிகிறது. சில்வர் அடர்த்தியாக படிந்துள்ள இடத்தில் மிகை நிகழ் திசை வேகம் கொண்ட அணுக்கள் படிந்துள்ளன என்றறியப்படுகிறது. இவ்வாறு மாக்ஸ்வெல்லின் திசை வேகப் பங்கீட்டு விதி சரி பார்க்கப்படுகிறது.

லாமெர்ட் முறை (Lammerts velocity filter method)

சில்வர் அல்லது பிஸ்மத் போன்றதோர் உலோகம் உலையடுப்பில் சூடுபடுத்தப்படுகிறது. A,B என்னும் இருவட்டத் தட்டுக்கள் சுழற்பொறியில் பொருத்தப்பட்டுள்ளன. இவற்றில் இரு புழைகள் உள்ளன. உலையடுப்பிலிருந்து வெளிவரும்



அணுக்கற்றை, A யில் இருக்கும் புழை வழியாக வரும் போது, அதன் பாதையில் B யில் இருக்கும் புழை நேராக வருவதற்குச் சிறிது காலத் தாழ்வு ஏற்படும்படியான கோணத்தில் அவை அமைக்கப்பட்டுள்ளன. வட்டத்தட்டுகளுக்கு பதிலாக பற்சக்கரங்களையும் பயன்படுத்தலாம். சுழற்சி வேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தி, A வழியாக வரும் அணுக்கற்றை A,B ஆகிய தட்டுகளுக்கிடையே உள்ள தூரத்தைக் கடப்பதும், அதன் பாதையில் B யிலிருக்கும் புழை நேர்வருவதும் ஒரே நேரத்தில் நிகழும்படி செய்யப்படுகிறது. வெவ்வேறு திசை வேகங்களை உடைய துகள்கள் சேகரிக்கப்படுகின்றன. துகள்களின் எண்ணிக்கை, சுழற்சி வேகத்திற்கெதிராக வரைபடம் வரையப்படுகிறது. திசை வேகப்பங்கீட்டு வரைபடத்தை ஒத்த வரைபடம் கிடைக்கிறது. மாற்றாக, ரேடியோ மீட்டரைப் பயன்படுத்தித் துகள்களை எண்ணலாம்

மூலக்கூறு திசைவேகங்கள்

வாயுக்களின் மூலக்கூறுகள் இலக்கில்லாது, நேர் கோடுகளில் தொடர்ந்து இயங்கியவாறும், இயக்கத்தின் போது ஒன்றுடனொன்று மோதியவாறும் இருக்கும். வாயுவின் இயக்கத்தை விளக்க, மூவகை திசைவேகங்கள் வரையறுக்கப்படுகின்றன.

1) சராசரி திசைவேகம் (average velocity)
2) சராசரி திசைவேக வர்க்க மூலம் (root mean square velocity)
3) மிகை நிகழ் திசை வேகம் (Most probable velocity)

1) சராசரி திசைவேகம்

சராசரி திசைவேகம் என்பது ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், ஒரு வாயுவிலிருக்கும் வெவ்வேறு மூலக்கூறுகளின் திசைவேகங்களின் கணிதச் சராசரி மதிப்பைக் குறிக்கும். இது <c> என்று குறிப்பிடப்படும். இதற்கு இரு வேறு தோற்றங்கள் உண்டு.

(அ) வாயுவிலிருக்கும் n மூலக்கூறுகள் $c_1, c_2, c_3 \ldots c_n$ என்று வெவ்வேறு திசை வேகங்களைப் பெற்றிருந்தால்,

$$<c> = \frac{c_1 + c_2 + c_3 + \ldots\ldots c_n}{n}$$

(ஆ) வாயுவிலிருந்தும் n_1 மூலக்கூறுகள் c_1 என்ற திசைவேகத்தையும், n_2 மூலக்கூறுகள் c_2 என்ற திசைவேகத்தையும், இவ்வாறாக n_n மூலக்கூறுகள் c_n என்ற திசை வேகத்தையும் பெற்றிருந்தால்,

$$<c> = \frac{n_1 c_1 + n_2 c_2 + n_3 c_3 + \ldots\ldots n_n c_n}{n_1 + n_2 + n_3 \ldots\ldots n_n}$$

இதன் மதிப்பை வருவித்தல்

$$<c> = \int_0^\infty c f(c)\, dc. \qquad \ldots\ldots (1)$$

f(c) dc யின் மதிப்பைப் பங்கீட்டு விதிச் சமன்பாட்டிலிருந்து இங்கு பதிலீடு செய்தால்,

$$\langle c \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} c^3 \, e^{-mc^2/2KT} \, dc \quad \ldots\ldots (2)$$

$$\frac{mc^2}{2KT} = x^2 \text{ என்று கொள்வோம்.} \ldots\ldots (3)$$

இதனை வகைப்படுத்தினால்,

$$dc = \frac{2KTx.\,dx}{mc} \quad \ldots\ldots (4)$$

மேலும் (3) சமன்பாட்டிலிருந்து,

$$c = \left(\frac{2KTx^2}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2KT}{m}\right)^{1/2} . x \ldots\ldots (5)$$

(5) சமன்பாட்டிலிருந்து பெறப்பட்ட cயின் மதிப்பை (4) சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்.

$$dc = \frac{2KTx.\,dx}{m\left(\frac{2KT}{m}\right)^{1/2} . x} = \left(\frac{2KT}{m}\right)^{1/2} . dx$$

(5) சமன்பாட்டிலிருந்து,

$$c^3 = \left(\frac{2KT}{m}\right)^{3/2} x^3$$

எனவே,

$$\int_0^{\infty} c^3 \, e^{-mc^2/2KT} \, dc = \int_0^{\infty} \left(\frac{2KT}{m}\right)^{3/2} x^3 \, e^{-x^2} \left(\frac{2KT}{m}\right)^{1/2} . dx$$

$$= \left(\frac{2KT}{m}\right)^2 \int_0^\infty x^3 \cdot e^{-x^2} \cdot dx$$

ஆனால், $\int_0^\infty x^3 . e^{-x^2} . dx = \frac{1}{2}$

$$\therefore \int_0^\infty c^3 \, e^{-mc^2/2KT} \cdot dc = \left(\frac{2KT}{m}\right)^2 \frac{1}{2}$$

(2) சமன்பாட்டின் படி,

$$\langle c \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \left(\frac{2KT}{m}\right)^2 \cdot \frac{1}{2}$$

$$= \left(\frac{8\,KT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

அல்லது $\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1.6\sqrt{\frac{RT}{M}}$

சராசரி திசை வேக வர்க்க மூலம் (Root mean square relocity)

மூலக்கூறுகளின் வெவ்வேறு திசைவேகங்களின் வர்க்கங்களின் சராசரித் தொகையின் வர்க்கமூலம் சராசரி திசை வேக வர்க்க மூலம் எனப்படும். இது $\langle c^2 \rangle^{1/2}$ என்று குறிப்பிடப்படும். இதை வெளிப்படுத்த இரண்டு தோற்றங்கள் உண்டு.

அ) n மூலக்கூறுகளின் வெவ்வேறு திசை வேகங்கள் $c_1, c_2, \ldots c_n$ எனில்,

$$\langle c^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{c^2_1 + c^2_2 + c^2_3 \ldots . c^2_n}{n}}$$

ஆ) n_1 மூலக்கூறுகளின் திசை வேகங்கள் c_1, n_2 மூலக்கூறுகளின் திசை வேகங்கள் c_2 , . . . இவ்வாறாக n_n மூலக்கூறுகளின் திசை வேகங்கள் c_n எனில்,

$$\langle c^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{n_1c^2_1 + n_2c^2_2 + n_3c^2_3 + \ldots . \; n_n c_n^{\,2}}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots . . n_n}}$$

இதன் மதிப்பை வருவித்தல்

$$\langle c^2 \rangle^{1/2} = \{ \int_0^{\alpha} c^2 \, f(c) \, dc \}^{1/2} \qquad \ldots . . (1)$$

மாக்ஸ்வெல் திசை வேகப் பங்கீட்டுச் சமன்பாட்டின்படி,

$$\int_0^{\infty} c^2 \, f(c) \, dc = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} c^4 \, e^{-mc^2/2KT} dc \ldots (2)$$

$$\frac{mc^2}{2KT} = x^2 \text{ என்று கொள்வோம் } \ldots . . (3)$$

$$\therefore \; c^4 = \left(\frac{2KT}{m} \right)^2 x^4 \qquad \ldots . . . . . (4)$$

(3) சமன்பாட்டிலிருந்து

$$c = \left(\frac{2KT}{m} \right)^{1/2} x \, .$$

$$\therefore \; dc = \left(\frac{2KT}{m} \right)^{1/2} dx \qquad \ldots . . . . . (5)$$

(2), (4), (5) ஆகிய சமன்பாடுகளிலிருந்து

$$\int_0^\infty c^2 f(c)\, dc = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \left(\frac{2KT}{m}\right)^2 \left(\frac{2KT}{m}\right)^{1/2} \int_0^\infty x^4\, e^{-x^2}\, dx \quad \ldots(6)$$

ஆனால் $\int_0^\infty x^4 \cdot e^{-x^2} dx = \frac{3}{8}\pi^{1/2}$

சமன்பாடு (6) இல் இம்மதிப்பைப் பொருத்தினால்,

$$\langle c^2 \rangle^{1/2} = \left\{\int_0^\infty c^2 f(c)\, dc\right\}^{1/2} = \left(\frac{3KT}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2}$$

$$\therefore\ \langle c^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1.7\sqrt{\frac{RT}{M}}$$

மிகை நிகழ் திசை வேகம் (Most probable velocity)

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் மிக அதிகபட்ச மூலக்கூறுகள் பெற்றுள்ள திசைவேகம் மிகை நிகழ் திசை வேகம் எனப்படும். இது c_p என்று குறிப்பிடப்படும்.

இதன் மதிப்பை வருவித்தல்

திசை வேக மாற்றத்திற்கேற்ப, dn/n மதிப்பை வகைப்படுத்தி, வகைக் கெழுவைப் பூஜ்யத்திற்குச் சமப்படுத்தினால்,

$$\frac{d}{dc}\left(\frac{dn}{n}\right) = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \left(e^{-mc^2/2KT}\right) \left[8\pi c + 4\pi c^2 \left(\frac{-mc}{KT}\right)\right] = 0$$

இவற்றுள் $\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2}$ என்ற அங்கத்தின் மதிப்பு

பூஜ்யமல்லாத ஒருமாறிலி. $e^{-mc^2/2KT}$ என்ற அங்கமும் பூஜ்யமாக இருக்க முடியாது . எனவே,

$$8\pi c + 4\pi c^2 \left(-\frac{mc}{KT}\right) = O$$

இதிலிருந்து $8\pi c = \frac{4\pi mc^3}{KT}$

அல்லது $c^2 = \frac{2KT}{m}$

மிகைநிகழ் திசைவேகம் $c_p = c = \sqrt{\frac{2KT}{m}}$

$$= \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1.4\sqrt{\frac{RT}{M}}$$

மூவகைத் திசை வேகங்களுக்கிடையேயுள்ள தொடர்பு

சராசரி திசைவேகம் $\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ ..... (1)

சராசரி திசை வேக வர்க்க மூலம் $\langle c^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ ..... (2)

மிகைநிகழ் திசை வேகம் $c_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$ ..... (3)

(3) ÷ (2)

$$\frac{c_p}{\langle c^2 \rangle^2} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \times \sqrt{\frac{M}{3RT}}$$

$$c_p = \sqrt{\frac{2}{3}} \; \langle c^2 \rangle^{1/2}$$

$$= 0.816 \langle c^2 \rangle^{1/2}$$

(1) ÷ (2)

$$\frac{\langle c \rangle}{\langle c^2 \rangle^{1/2}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \times \sqrt{\frac{M}{3RT}}$$

$$\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \cdot \langle c^2 \rangle^{1/2}$$

$$= 0.921 \langle c^2 \rangle^{1/2}$$

$$c_p : \langle c \rangle : \langle c^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} : \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} : \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

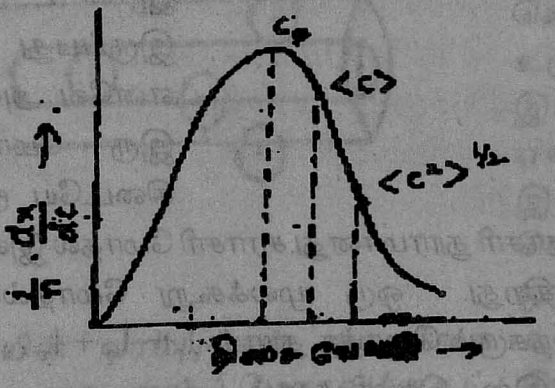
$$= \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3}$$

$$= 1.414 : 1.595 : 1.732$$

இவற்றிலிருந்து ஒரு குறிப்பிட்ட வாயுவிற்கு, ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில்,

$\langle c^2 \rangle^{1/2} > \langle c \rangle > c_p$ என்றறியப்படுகிறது.

பங்கீட்டு விதி வரைபடமும் இதை உறுதிப்படுத்துகிறது.

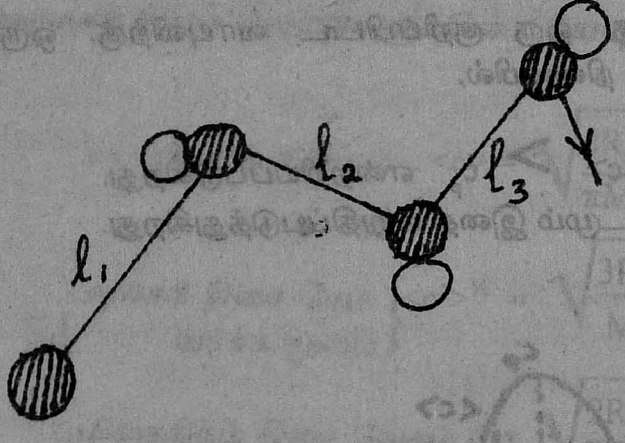


மோதல் பண்புகள் (Collision Properties)

வாயுக்களின் இயக்கச் சமன்பாடு வருவிக்கப்படும் போது, மூலக்கூறுகளிடையே நிகழும் மோதல்கள் கணக்கில் எடுத்துக் கொள்ளப்படவில்லை. வாயுவில் உள்ள மூலக்கூறுகள் இடைவிடாது ஒன்றின் மீதொன்று மோதியவாறு உள்ளன. மூலக்கூறுகளின் இடப்பெயர்ச்சிப் பண்புகளான விரவுதல், பாகுத்தன்மை, சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் ஆகியவை மூலக்கூறுக்கிடையேயான மோதல்களைச் சார்ந்துள்ளன.

சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் (Mean free path)

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், ஒரு வாயு மூலக்கூறு மற்றொரு மூலக்கூறுடன் மோதுவதற்கு முன்பு ஒரு நேர்கோட்டின் வழியே பயணம் செய்கிறது. மோதலுக்கு முன்பு மூலக்கூறு நகரும் தூரம் மோதல் இடைவெளி தூரம் (free path) எனப்படும்.

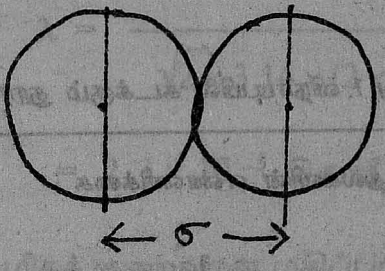


ஆனால் வெவ்வேறு மூலக்கூறுகளுடன் மோதுகையில், ஒவ்வொரு மோதலுக்கும் இடையில் சமமான இடைவெளி இருப்பது இல்லை. எனவே அடுத்தடுத்த இரு மோதல்களுக்கிடையே மூலக்கூறு செல்லக் கூடிய சராசரி தூரமானது சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் எனப்படுகிறது. ஒரு மூலக்கூறு மோதல்களுக்குட்படுகையில், அது நகரும் மொத்த தூரம் $l_1 + l_2 + l_3 \ldots l_n$ எனில், சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம்

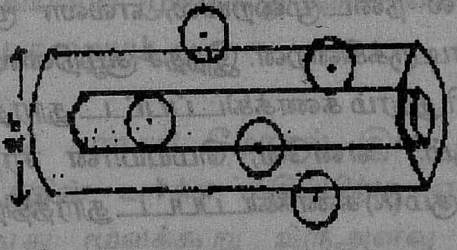
$$\lambda = \frac{l_1 + l_2 + l_3 \ldots l_n}{n}$$

சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரத்தை நிர்ணயித்தல்

A என்ற ஒரு மூலக்கூறைத் தவிர பிற மூலக்கூறுகள் இயங்காதிருப்பதாகக் கொள்வோம். ஒரு மூலக்கூறு மற்றொரு மூலக்கூறை நெருங்கும் போது, ஒரு குறிப்பிட்ட தூரம் வரை மட்டுமே அணுக முடியும். அதன் பின்னர் விலக்கு விசைகள் அவற்றை மேலும் நெருங்க விடாது தடை செய்யும். அதிக பட்ச நெருக்கத்தில் இரு மூலக் கூறுகள் இருக்கையில், அவற்றின் மையங்கட்கு இடையிலான தூரம் மோதல்விட்டம் எனப்படும்.



இது σ என்று குறிப்பிடப்படுகிறது. ஒரு விநாடியில் மூலக்கூறு சராசரியாக <c> செ.மீ. தூரத்தைக் கடக்கிறது.



ஒரு விநாடியில் $n\sigma^2$ குறுக்கு வெட்டுப் பரப்பளவும் < c > செ.மீ. நீளமும் உள்ள உருளை வடிவ இடப்பரப்பில், A என்ற மூலக்கூறின் இயக்கம் நடை பெறுகிறது. மேலும், ஒரு விநாடியில் இந்த உருளையின் வரம்புக்குள் மையத்தை உடைய அனைத்து மூலக்கூறுகளுடனும் A மோதலுக்கு உட்படும்.

உருளையின் கன அளவு $= \pi\sigma^2 \langle c \rangle$

1 க.செமீயில் உள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை $= n$

∴ உருளையில் உள்ள மொத்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை $= \pi\sigma^2 \langle c \rangle n$

அதாவது மூலக்கூறு A யுடன் நடைபெறும் மோதல்களின் எண்ணிக்கை $= \pi\sigma^2 \langle c \rangle n$

சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் $= \lambda' = \dfrac{\text{மூலக்கூறு 1 விநாடியில் கடக்கும் தூரம்}}{\text{மோதல்களின் எண்ணிக்கை}}$

$$= \frac{\langle c \rangle}{\pi\sigma^2 \langle c \rangle n} = \frac{1}{\pi\sigma^2 n}$$

இந்தத் தொடர்பு, ஒரு மூலக்கூறு மட்டுமே இயங்கிக் கொண்டிருப்பதாகவும் மற்ற மூலக்கூறுகள் நிலைத்த இடத்தில் இருப்பதாகவும் புனைவு செய்யப்பட்டதன் அடிப்படையில் பெறப்பட்டுள்ளது. ஆனால் நடைமுறையில், எல்லா மூலக் கூறுகளுமே இயங்கிக் கொண்டிருக்கின்றன. இந்தச் சூழ்நிலையில், சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் கணக்கிடப்பட்ட தூரத்தை (λ')விடக்குறைவாக இருக்கும். எனவே, மெய்யான சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரத்திற்கும் (λ) கணக்கிடப்பட்ட தூரத்திற்கும் இடையிலுள்ள தொடர்பு.

$$\lambda = \frac{\lambda'}{\sqrt{2}}$$

$$\therefore \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2\,n}$$

திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையில் 1 மோல் வாயுவின் கனஅளவு 22400 க.செமீ இதில் 6.023×10^{23} மூலக்கூறுகள் உள்ளன. அதாவது 1க.செமீ கன அளவில், $6.023 \times 10^{23} \div 22400 = 2.7 \times 10^{19}$ மூலக்கூறுகள் உள்ளன. ஒரு மூலக்கூறின் விட்டம் 2×10^{-8} என்று கொண்டால்,

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \times 3.14 \times (2 \times 10^{-8})^2 \times 2.7 \times 10^{19}}$$

$$= 2.1 \times 10^{-5} \text{ செ. மீ}$$

இது மிகக் குறைவான மதிப்பாகும்.

சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரத்தைப் பாதிப்பன

1. சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் 1 க.செமீ வாயுவில் அடங்கியுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கைக்கு எதிர் விகிதத்தில் உள்ளது. அழுத்தம் அதிகரிக்கும் போது 1 க.செமீ கனஅளவில் அடங்கியுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை அதிகமாகும்; λ மதிப்பு குறையும்.

2. சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம், மூலக்கூறு விட்டத்தின் வர்க்க மதிப்பிற்கு எதிர் விகிதத்தில் உள்ளது. அதாவது மூலக்கூறு உருஅளவு பெரிதானால் λ மதிப்பு குறைவாயிருக்கும்.

3. சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் மூலக்கூறின் திசை வேகத்தைச் சார்ந்ததல்ல.

4. சீர்மை வாயுவிற்கு PV = NRT. இங்கு V க.செமீயில் உள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை N எனில், 1 க.செமீயில் உள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை

$$n = \frac{N}{V} = \frac{P}{RT}$$

இம்மதிப்பை, சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரத்தைக் கணக்கிடுதலில் பயன் படுத்தினால்

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2} \cdot \frac{RT}{P}$$

இத் தொடர்பின் மூலம் $\lambda \alpha \frac{1}{P}$ என்றும்

$\lambda \alpha T$ என்றும் அறியப்படுகிறது.

5. சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் வாயுவின் பாகுத்தன்மையுடனும் தொடர்புடையது.

$$\lambda = \eta \sqrt{\frac{3}{Pd}}$$

P - வாயுவின் அழுத்தம்
d - வாயுவின் அடர்த்தி
η - வாயுவின் பாகுத்தன்மை குணகம்

பாகுத்தன்மை குணகத்தை நிர்ணயித்து, அதன் மூலம் கணக்கிடப்பட்ட முடிவுகள்

ஹைட்ரஜனின் சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் 1.78×10^{-5} செமீ

ஆக்ஸிஜனின் சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் 1.0×10^{-5} செ.மீ

மோதல் விட்டம் (Collision Diameter)

மோதலில் பங்கு கொள்ளும் இரு மூலக்கூறுகள் மிக நெருக்கமாக அணுகிவரும் போது அவற்றின் மையங்களுக்கிடையே உள்ள தூரம் மோதல் விட்டம் எனப்படும். அதாவது இரு மூலக்கூறுகளின் மையங்களுக்கிடையே σ இடைவெளி ஏற்படும் போதெல்லாம் மோதல் நிகழும். மோதல் விட்டமானது சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரத்துடன் தொடர்புடையது. மோதல் விட்டம் சிறிதாயிருப்பின் சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் அதிகமாக இருக்கும். பாகுத்தன்மை அளவீடுகளிலிருந்து, மோதல் விட்டங்களை நிர்ணயிக்கலாம். வாயுக்களின் இயக்கக் கொள்கையில், மூலக்கூறுகள் மிகச் சிறிய துகள்களாகப் புனையப்பட்டிருந்தாலும், அவை பொருட்படுத்தக் கூடிய விட்டங்களைப் பெற்றுள்ளன. H_2 மூலக்கூறின் விட்டம் 2. 74 A^0 ஆக்ஸிஜனின் மூலக்கூறு விட்டம் 3.61 A^0

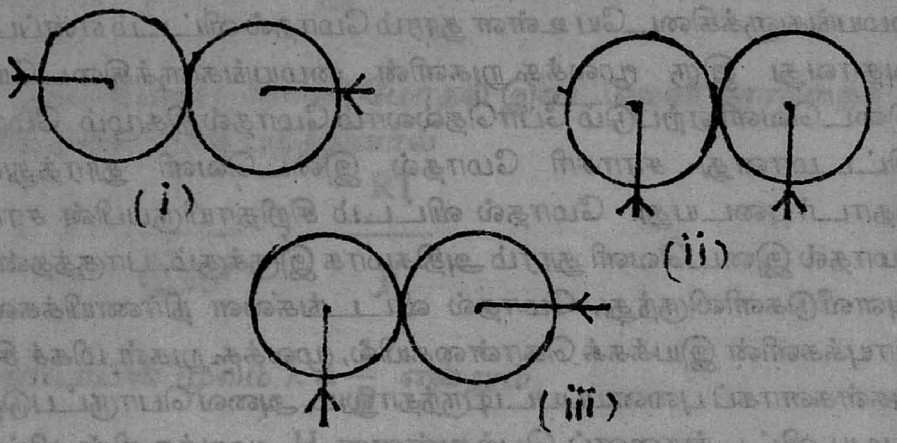
மோதல் எண் (Collision Number)

ஒரு விநாடியில் ஒரு மூலக்கூறு பிற மூலக்கூறுகளுடன் மோதும் மோதல்களின் எண்ணிக்கை மூலக்கூறின் மோதல் எண் எனப்படும் இது Z என்று குறிப்பிடப்படும்.

முன்னர் கற்பிதம் செய்து கொண்டபடி, $\pi\sigma^2$ என்ற குறுக்கு வெட்டுப்பரப்பளவும் $<c>$ என்ற நீளமும் கொண்ட உருளை வடிவப் பரப்பிடத்தில், ஏனைய மூலக்கூறுகள் நிலைத்த இடத்திலிருக்க, A என்ற மூலக்கூறு மட்டும் நகர்வதால் ஏற்படும் மோதல்களின் எண்ணிக்கை $\pi\sigma^2 <c>$ n (n என்பது 1க.செமீ கனஅளவில் அடங்கியுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை) n மூலக்கூறுகளும் சமகாலத்தில் இயங்கும்போது நிகழும் மோதல்களின் எண்ணிக்கை $\pi\sigma^2 <c> n^2$ எல்லா மூலக்கூறுகளுமே இயக்கநிலையில் உள்ளபோது, மொத்த மோதல்களின்

எண்ணிக்கையைக் கணக்கிட, வாயுவின் திசை வேகத்தை <c> செமீ / விநாடி என்று கருதுவது பொருந்தாது. அதற்கேற்றவாறு ஒப்பீட்டுத் திசை வேகத்தைக் (relative velocity) கண்டு பிடிக்க வேண்டும்.

மூன்று வழிகளில் மோதல்கள் நிகழ முடியும்.



i) நேருக்கு நேர் மோதுதல்-ஒப்பீட்டுத் திசை வேகம் $= 2 <c>$
ii) உரசிச் செல்லுதல்-ஒப்பீட்டுத்திசை வேகம் $= 0$
iii) கோணத்தில் மோதுதல்-ஒப்பீட்டுத் திசை வேகம் $= \sqrt{2} <c>$

எல்லா மோதல்களும் 0^0 முதல் 180^0 வரையிலான கோண வரம்பிற்குள் நிகழ்வதால், சராசரி மோதல் கோணம் 90^0 என்று கருதப்படலாம்.

அவ்வாறாயின், ஒப்பீட்டுத் திசை வேகம் $\sqrt{2} <c>$ ஆகும். இதைப் பயன்படுத்தி, ஒரு விநாடியில், 1 க. செமீ கன அளவிலுள்ள n மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே நிகழும் மோதல்களின் எண்ணிக்கை $\sqrt{2}\pi <c> \sigma^2 n^2$ ஆகும். ஒரு மோதலில் இரு மூலக்கூறுகள் பங்கேற்கின்றன. எனவே 1 க.செமீ. கன அளவுள்ள வாயுவில் ஒரு விநாடியில் நிகழும் மோதல்களின் எண்ணிக்கை, மேற் சொன்ன எண்ணிக்கையில் பாதியளவேயாகும். அதாவது $\frac{1}{2} \times \sqrt{2} . \pi <c> \sigma^2 n^2 = 1/\sqrt{2}\ \pi <c> \sigma^2 n^2 = 2.05\ \sigma^2 <c> n^2$. இது மோதல் அடுக்கு நிகழ்வெண் (Collision frequency) எனப்படும். மோதல் அடுக்கு நிகழ்வெண் என்பது

ஒரு விநாடியில் ஓரலகு கன அளவுள்ள வாயுவில் நிகழும் மூலக்கூறு மோதல்கள் என்று வரையறுக்கப்படுகிறது; Z_{11} என்று குறிப்பிடப்படும்.

Z_{11} α வாயு மூலக்கூறுகளின் சராசரி திசைவேகம் $< c >$
Z_{11} α மூலக்கூறு விட்டத்தின் வர்க்க மதிப்பு σ^2
Z_{11} α ஓரலகு கன அளவில் அடங்கியுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையின் வர்க்க மதிப்பு n^2

வாயுக்களின் இயக்கக் கொள்கையின் படி,

சராசரி திசை வேகம் $< c > = \sqrt{8RT/\pi M}$

R- வாயு மாறிலி
T- தனி வெப்பநிலை
M- வாயுவின் மூலக்கூறு நிறை

எனவே $Z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} . \sigma^2 n^2$

$= 2 \sigma^2 n^2 \sqrt{\pi RT/M}$

வெப்பநிலை அதிகரித்தால் சராசரி திசைவேகம் அதிகரிக்கும். அழுத்தத்தை அதிகரித்தால் ஓரலகு கன அளவில் அடங்கியுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும். எனவே வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகியவை அதிகரித்தால் மோதல் அடுக்கு நிகழ்வெண் அதிகரிக்கும். இருப்பினும் சாதாரண அழுத்த, வெப்ப நிலைகளிலேயே ஒரு கசெமீ உள்ள மூலக்கூறுகள் ஒரு விநாடியில் 10^{25} முதல் 10^{28} வரையிலான மோதல்களை எதிர்கொள்கின்றன.

வாயுக்களின் கலவையில் நிகழும் மோதல்கள்

A என்னும் வாயுவின் N_1 மூலக்கூறுகளும் B என்னும் வாயுவின் N_2 மூலக்கூறுகளும் உள்ளடங்கிய ஒரு கலவையில்,

(i) ஒத்த மூலக்கூறுகளிடையே நிகழும் மோதல்களை வேறுபடுத்த இயலாது. ஆனால் A மீது B மோதுவது, B மீது A மோதுவதனின்றும் வேறுபட்டது.

(ii) σ_1 , σ_2 என்ற விட்டங்களை உடைய இருவகையான மூலக்கூறுகள் மோதுகின்ற தருணத்தில் நெருங்கியிருக்கும் அணுக்க தூரம்

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$$

(iii) இரு வெவ்வேறு வகையான மூலக்கூறுகளுக்கிடையே மோதல் நிகழும்போது மூலக்கூறின் சராசரி ஒப்பீட்டுத் திசைவேகம் $= [<c_1>^2 + <c_2>^2]^{1/2}$. இவற்றைக் கருத்தில் கொண்டு, வெவ்வேறு வகையான மூலக்கூறுகட்கு இடையே நிகழும் மோதல் அடுக்கு நிகழ்வெண்

$$Z_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} . (\pi \sigma_{12}^2 <c> N_1 N_2)$$

$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$; $<c>$க்கு பதிலாக $[<c_1>^2 + <c_2>^2]^{1/2}$, அதாவது,

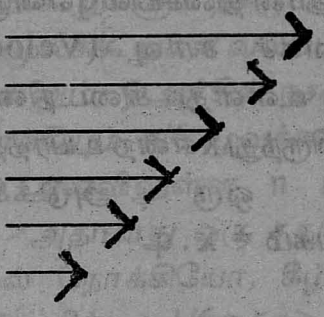
$$<c_1>^2 = \frac{8RT}{\pi M_1} ; <c_2>^2 = \frac{8RT}{\pi M_2}$$

போன்ற மதிப்புகளைச் சமன்பாட்டில் பொருத்தி Z_{12} மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். $Z_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} . \pi \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2} . N_1 N_2$

ஒடுக்கப்பட்ட பொருண்மை $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$

வாயுக்களின் பாகுத்தன்மை

ஒரு கிடைநிலைத் தளத்தின் மேல் இணையடுக்குகளாக வாயு நகர்ந்து செல்கையில், அடுக்குகளிடையே மூலக்கூறுப் பரிமாற்றம் நிகழ்வதால், நகர்ந்து செல்லும் அடுக்கின் உந்தம் அடுத்த அடுக்கிற்குச் சிறிதளவு கடத்தப்படும். இதனால் அடுக்கின் நகர்தன்மை தடைப்படும். அடுக்குகளிடையே உராய்வினால், ஒரு அடுக்கின் வேகம் தளர்வதை ஈடு செய்து, அவ்வடுக்கு தொடர்ந்து நகர்ந்து செல்லச் செய்வதற்கு ஒரு விசை செலுத்தப்பட வேண்டும். ஒரு வாயு அடுக்கின் இயக்கத்தைத் தளரச் செய்யும் மற்றொரு அடுக்கின் தன்மைக்கு பாகுத்தன்மை என்று பெயர்.



d x என்னும் இடை வெளியால் பிரிக்கப்பட்டுள்ள வாயு அடுக்கு களிடையே சீரான திசை வேக வேறுபாடு dc எனில், வாயு அடுக்கின் இயக்கத்தைத் தொடரச் செய்யும் பொருட்டு, A என்னும் பரப்பளவின் மீது செலுத்தப்படும் விசை f.

$$f \propto A \frac{dc}{dx}$$

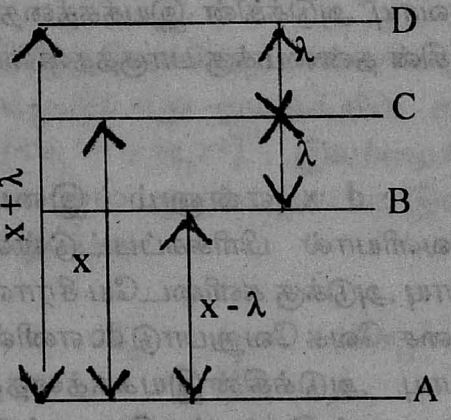
$$f = \eta A . \frac{dc}{dx}$$

η - பாகுநிலை குணகம் எனப்படும். ஓரலகு தூரத்தில் விலகியிருக்கும் இரு வாயு இணையடுக்குகளிடையே, ஓரலகு திசைவேக வேறுபாட்டை நிலை நிறுத்தும் பொருட்டு, அதன் ஓரலகு பரப்பளவின் மீது செலுத்த வேண்டிய விசைக்குப் பாகுநிலை குணகம் என்று பெயர்.

CGS முறையில் η வின் அலகு dyn cm^{-2} s ஆகும். இது பாய்ஸ் (P) என்று அழைக்கப்படும். SI முறையில் பாய்ஸ்யூல் (Pl) என்ற அலகு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

$$1\ P = 0.1\ Pl = 0.1\ Pa\ s$$

சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரத்திற்கும் பாகுநிலை குணகத்திற்கும் உள்ள தொடர்பு



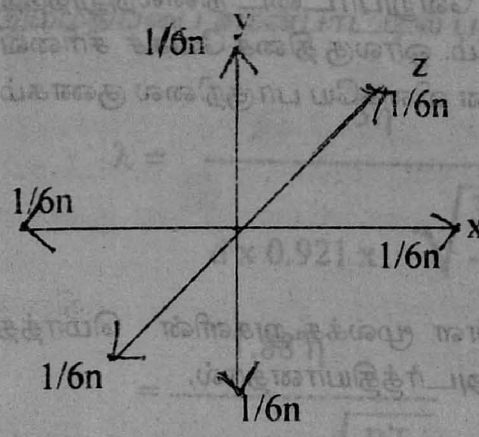
ஒரு கிடைநிலைத் தளத்தை ஒட்டிப் பல இணை அடுக்குகளாக வாயு இயங்குகிறது. தளத்திற்குச் செங்குத்தான திசையில் q என்னும் திசைவேகச் சரிவு (Velocity gradient) உள்ளது. கிடைநிலைத் தளத்திலிருந்து x என்ற உயரத்திலிருக்கும் ஒரு அடுக்கின் திசைவேகம் = x . q.

λ என்பது சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் எனில், x என்னும் அடுக்கிலிருக்கும் மூலக்கூறுகள், அடுக்கின் இரு மருங்கிலும் λ தூரத்திலிருக்கும் மூலக்கூறுகளுடனெல்லாம் மோதும். அடிமட்டத் தளத்திலிருந்து (x—λ) உயரத்தில் இருக்கும்

மூலக்கூறுகளின் மூலக்கூறின் திசைவேகம் = (x—λ).q.

இதன்படி, B என்ற அடுக்கிலிருக்கும்
மூலக்கூறுகளின் திசைவேகம் = (x — λ). q.

அவ்வாறே, D என்ற அடுக்கிலிருக்கும்
மூலக்கூறுகளின் திசைவேகம் = (x + λ) q.



மோதலின் மூலமாக D, B ஆகிய அடுக்குகளிலுள்ள மூலக்கூறுகளில் இருந்து C என்ற அடுக்கிலுள்ள மூலக் கூறுகளுக்கு உந்த மாற்றம் நிகழ்வதாகக் கருதுவோம். ஒன்றுடன் ஒன்று 90° கோணத்திலிருக்கும் மூன்று திக்குகளிலும், மொத்தம் n மூலக்கூறுகளும், சமமாகப் பிரிந்து இயங்குமானால், x அச்சின் வழியே n/3 மூலக்கூறுகளும், y அச்சின் வழியே n/3 மூலக்கூறுகளும், z அச்சின் வழியே n/3 மூலக்கூறுகளும் நகரும். இவற்றுள் x அச்சில் நகர்வனவற்றுள், n/6 மூலக்கூறுகள் வலப்புறமும், n/6 மூலக்கூறுகள் இடப்புறமும் செல்லும்; y அச்சில் நகர்வனவற்றுள், n/6 மூலக்கூறுகள் மேல் நோக்கியும், n/6 மூலக்கூறுகள் கீழ்நோக்கியும் நகரும். 1 கசெமீ கன அளவிலுள்ள n மூலக்கூறுகளின் சராசரி திசை வேகம் $<c>$ அதாவது ஒரு சதுர செமீ. பரப்பளவில் ஒரு விநாடியில், மேல் நோக்கியோ, கீழ்நோக்கியோ நகரும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை $1/6\, r. <c>$ ஆகும். m என்பது மூலக்கூறின் நிறை.

ஒரு விநாடியில் ஒரு சதுர செமீ. பரப்பளவில் மேல்நோக்கி நகரும் மூலக்கூறுகளினால் ஏற்படும் உந்த மாற்றம் (B → C) } $= 1/6\, m <c> n (x - \lambda) q$

ஒரு விநாடியில் ஒரு சதுர செமீ. பரப்பளவில் கீழ்நோக்கி நகரும் மூலக்கூறுகளினால் ஏற்படும் உந்த மாற்றம் (D → C) } $= 1/6\, mn <c> (x + \lambda) q$

B, Dஆகிய அடுக்குகளிலிருந்து C என்றஅடுக்கிற்கு ஏற்படும் நிகர உந்த மாற்றம் } $= [1/6\, mn <c> (x + \lambda) q] - [/6\, mn <c> (x - \lambda) q]$
$= 1/3\, mn <c> \lambda q$

இந்த மதிப்பு, சீரான திசை வேக வேறுபாட்டை நிலைநிறுத்தத் தேவையான விசைக்குச் சமமாகும். ஓரலகு திசை வேகச் சரிவை (q = 1) நிலைநிறுத்தத் தேவையான விசையே பாகுநிலை குணகம் எனப்படும்.

எனவே $\eta = 1/3\ mn < c > \lambda$

mxn என்பது ஒரு க.செமீயிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் மொத்த நிறையைக் குறிக்கும். இதுவே அடர்த்தியானதால்,

$$\eta = 1/3\ d < c > \lambda$$

d = அடர்த்தி

மாக்ஸ்வெல் வருவித்த இச்சமன்பாடு சாப்மன் (Chapman) என்பவரால் மேம்படுத்தப்பட்டது. அதன் வடிவம்,

$$\eta = 1/2\ mn < c > \lambda$$

இது சாப்மன் சமன்பாடு எனப்படும்.

சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரத்தைக் கணக்கிடல்

மாக்ஸ்வெல் வருவித்த சமன்பாட்டின்படி,

$$\lambda = \frac{3\eta}{d < c >}$$

ஆனால் $< c > = 0.921 < c^2 >^{1/2}$

$$= 0.921 \times \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

இம்மதிப்பை சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்,

$$\lambda = \frac{3\eta}{d \times 0.921 \times \sqrt{\frac{3RT}{M}}}$$

$$= \frac{1.88\,\eta}{d\sqrt{\frac{RT}{M}}}$$

T என்ற எந்தவொரு வெப்ப நிலையிலும், பாகுநிலை குணகமும் அடர்த்தியும் நிர்ணயிக்கப்பட்ட, M என்ற மூலக்கூறு நிறையுடைய வாயுவிற்குச் சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரத்தைக் கணக்கிட முடியும்.

பாகுநிலை குணகத்தின்மீது அழுத்தமும் வெப்பநிலையும் ஏற்படுத்தும் விளைவுகள்

முன்னர் வருவித்தபடி சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம்

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n}$$ (σ மோதல் விட்டம்)

பாகுநிலை குணகச் சமன்பாட்டில் இதைப் பதிலீடு செய்தால்,

$$\eta = 1/3\ mn < c > \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n}$$

$$= 1/3\ \frac{m < c >}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n}$$

(i) அழுத்தத்தின் விளைவு

மேற்கண்ட தொடர்பில், திசைவேகமும் மூலக்கூறு விட்டமும் அழுத்தம் சார்ந்த பண்புகளல்ல. தொடர்பிலும் நேரடியான அழுத்தச் சார்பு இல்லாததால் பாகுநிலை குணகம் அழுத்தத்தால் பாதிக்கப்படாது.

(ii) வெப்ப நிலையின் விளைவு

சராசரி திசை வேகம் வெப்ப நிலையால் மாறக்கூடியது. அவற்றுக்கிடையே உள்ள தொடர்பு $< c > \alpha\sqrt{T}$ ஆகும். இதன் காரணமாக, பாகுநிலை குணகமும் தனி வெப்பநிலையின் வர்க்க மூலத்திற்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்க வேண்டும். நடைமுறையில், இத்தொடர்பிற்கும் அப்பாற்பட்ட விரைவுடன் வெப்ப நிலைக்கேற்ப பாகுநிலை குணகம் மாறுகிறது. சதர்லேண்ட் (Sutherland) என்பவர் பாகுநிலை குணகத்திற்கும் வெப்ப நிலைக்கும் இடையே உள்ள தொடர்பை ஒரு சமன்பாட்டின் மூலம் வெளிப்படுத்தினார்.

$$\eta = \frac{\eta_0\sqrt{T}}{(1 + C/T)}$$

η_0 C ஆகியவை மாறிலிகள். இவற்றுள் C என்பது சதர்லேண்ட் மாறிலி எனப்படும்.

மோதல் விட்டத்தைக் கணக்கிடல்

பாகுநிலை குணகத்திற்கான சமன்பாடு $\eta = 1/3\ mn < c > \lambda$

சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரத்திற்கான சமன்பாடு

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n}$$

λ மதிப்பை பாகுநிலை குணகத்திற்கான சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்,

$$\eta = 1/3\, mn < c > \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n}$$

$$\eta = 1/3 \frac{m < c >}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n}$$

η, m, < c > ஆகியவை அறியப்பட்டால் σ மதிப்பை இச்சமன்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

மாற்றாக, $\eta = 1/3\, d < c >$ λ என்ற சமன்பாட்டிலிருந்து

$$\lambda = \frac{3\eta}{d < c >}$$

என்று கிடைத்த சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரத்தின் மதிப்பைப் பயன்படுத்தியும் மோதல் விட்டத்தைக் கணக்கிடலாம்.

சராசரி திசை வேகத்தின் மதிப்பு

$$< c > = 0.921 \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

திசைவேகப் பங்கீடு, மோதலுக்குப் பின்னும் திசைவேகத்தின் மாறாத் தன்மை, மூலக்கூறுகளின் இடையே ஈர்ப்பு விசை ஆகியவற்றைக் கணக்கில் கொண்டு வரையப்பட்ட சமன்பாடு,

$$\eta = \frac{0.449m < c >}{\sqrt{2\pi}\sigma^2 (1+C/T)}$$

[C = சதர்லேண்ட் மாறிலி]

இதனைப் பயன்படுத்தியும் மோதல் விட்டத்தைக் கணக்கிடலாம்.

பாகுத்தன்மையை அளவிடும் முறைகள்

i) சுழலும் உருளைகள் முறையில், ஒன்றினுள் ஒன்று பொருந்தும் இரு உருளைகளுக்கிடையே வாயு எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. சீரான வேகத்தில் ஒரு உருளை சுழல, மற்றொரு உருளை முறுக்குக் கம்பியில் தொங்கவிடப் பட்டுள்ளது. சுழலும் உருளையின் இழுவையினால், தொங்க விடப்பட்டுள்ள உருளை ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு தன்னிலையிலிருந்து விலகுகிறது. வெளி உருளை சுழலும் வேகம், உள் உருளை தன் நிலையிலிருந்து விலகும் கோணம் ஆகியவற்றைப் பயன்படுத்தி வாயுவின் பாகுத் தன்மையை நிர்ணயிக்கலாம்.

ii) ஊசலாடும் தட்டு முறையில், மேலும் கீழுமான இரு மட்டங்களில் இரு தட்டுகள் தொங்க விடப்பட்டுள்ளன. இவற்றுக்கிடையே ஒரு முறுக்குக் கம்பியில் கிடை வசத்தில் ஒரு தகடு ஊசலாட்டத்திற்கு உட்படுத்தப்படுகிறது. அதன் அலைவு வீச்சை அளந்து, அதன்மூலம் வாயுவின் பாகுத்தன்மை நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

ரான்கைன் முறை

சுழலும் உருளை, ஊசலாடும் தட்டு ஆகியவற்றைப் பயன்படுத்தும் முறைகளைவிட ரான்கைன் முறை அதிகமாகப் பயன்படுத்தப் படுகிறது. இது துல்லியமான முடிவுகளைத் தருகிறது.

தெரிந்த ஆரமுடைய நுண்துளைக் குழாய் ஒன்றின் வழியாக ஆய்வுக்குரிய வாயு கடந்து செல்லும் வேகம் அளக்கப்படுகிறது. பாய்ஸ்யூலில் சமன்பாடு

$$\eta = \frac{\pi (P_1 - P_2) r^4 t}{8 l v}$$

t = வாயு நுண்துளைக் குழாயைக் கடக்கும்நேரம்

v = t - என்ற நேரத்தில் நுண்துளைக் குழாயைக் கடக்கும் வாயுவின் கனஅளவு.

l = நுண்துளைக் குழாயின் நீளம்

r = குழாயின் ஆரம்

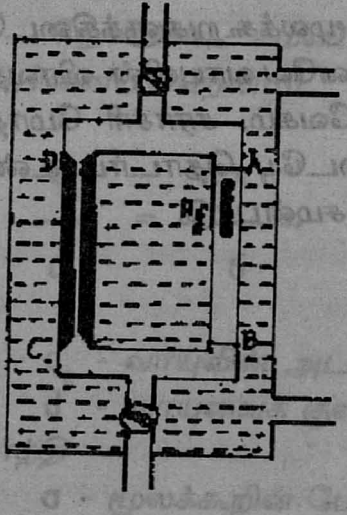
$P_1 P_2$ ஆகிய இரு அழுத்தங்களின் சராசரி அழுத்த நிலையில் கனஅளவு v அளக்கப்பட்டுள்ளது. நிலையான அழுத்த வேறுபாடுகளுக்கு இடையே இயங்கும் கருவியின் துணையுடன் நிகழ்த்தப்படும் ஆய்வில், $\eta \alpha T$

சமன்பாட்டில் உள்ள பிற அங்கங்கள் மாறாத மதிப்புடையவை. இரு வாயுக்களுடன் நிகழ்த்தப்படும் ஆய்வில்

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2}$$

உலர்ந்த காற்றை நியம வாயுவாகப் பயன்படுத்தினால், தெரிந்த அதன் பாகுநிலை குணக மதிப்பின் உதவியால், ஆய்வுக்குரிய வாயுவின் பாகுநிலை குணகத்தைக் கணக்கிட முடியும்.

ரான்கைன் கருவி என்பது ABCD எனும் ஒரு செவ்வகக் குழாயை உடையது. அதன் இரு புறங்களிலும் இரு அடைப்பான்கள் உள்ளன. AB என்ற ஒரு பக்கத்துக் குழாய் அகலமாகவும், CD என்ற மறுபக்கத்துக் குழாய் நுண்துளை உடையதாகவும் அமைந்துள்ளன.



அகலக் குழாயினுள் 4 செமீ நீளத்திற்குப் பாதரசம் குளிகை வடிவில் வைக்கப் பட்டுள்ளது. A, B ஆகியவற்றுக் கிடையே தேவைக்கேற்றவாறு இது நகர்ந்து நுண்துளைக் குழாய் வழியாக வாயுவைச் செலுத்தும் கருவி நன்கு தூய்மைப்படுத்தப் பட்டு உலர்த்தப்படுகிறது. 1 வளி மண்டல அழுத்தத்தில் இதனுள் வாயு நிரப்பப்படுகிறது. பாதரசக் குளிகையை A என்ற முனைக்குக்

கொண்டு வந்தபின் கருவி வெப்பச் சீர்நிலைத் தொட்டியில் வைக்கப்படுகிறது. பாதரசக் குளிகையின் கீழ்முனை Bயை அடைய எடுத்துக் கொள்ளப்படும் நேரம் அளவிடப்படுகிறது (t_1)

இந்த ஆய்வு பன்முறை செய்யப்பட்ட பின்னர் சராசரி நேரம் அளவிடப்படுகிறது. அழுத்த வேறுபாடுகளுக்கிடையில், வாயு நுண்துளைக் குழாயைக் கடக்கும் நேரத்திற்கு இது சமமாகும். பாதரசக் குளிகையின் எடை, குழாயின் நீளம் ஆகியவற்றிலிருந்து அழுத்த வேறுபாட்டை உணரலாம்.

இதே ஆய்வு உலர்ந்த காற்றைக் கொண்டும் நிகழ்த்தப்படுகிறது. முன்போலவே பாதரசக் குளிகை A-யிலிருந்து B வரை இறங்கும் சராசரி நேரம் t_2 அளவிடப்படுகிறது.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2}$$

என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி வாயுவின் பாகுநிலை குணகத்தைக் கணக்கிடலாம்.

விரவுதலும் மூலக்கூறு விட்டமும்

வாயுவின் விரவுதல் வேகம் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நிகழும் மோதல்களால் குறைகிறது. எனவே வாயுவின் விரவுதல் வேகம், மூலக்கூறுகளின் திசை வேகம், சராசரி மோதல் இடைவெளித் தூரம் ஆகியவற்றிடையே தொடர்பு உண்டு என்பது புலனாகின்றது. அதற்கான சமன்பாடு,

$$D = 1/3 < c > \lambda$$

$$= \frac{1}{3\sqrt{2}\pi n\sigma^2} < c >$$

இதில் D என்பது ஒரு சதுர செமீ. பரப்பில் 1 விநாடி நேரத்தில் விரவும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையாகும். இதுவே விரவுதல் குணகம் எனப்படும். ஆய்வுகளின் வாயிலாக இது நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. இதிலிருந்து மோதல் விட்டம், மோதல் சராசரி இடைவெளி தூரம் ஆகியவை கணக்கிடப்படும்.

லோஷ்மிட் எண் (Loschmidt Number)

சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரத்தை பாகுத்தன்மை, விரவுதல் ஆகியவற்றை அளந்தறிவதன் மூலம் கணக்கிடலாம். மேலும், ஓர் அலகு கன அளவு வாயுவில் அடங்கியுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையை அறிந்தால், வாயு மூலக்கூறுகளின் மோதல் விட்டத்திற்கான மதிப்பையும் கணக்கிடலாம். வாயுவின் மூலக்கூறு விட்டத்தினை வேறு தனி முறையில் கண்டறிந்து, ஒரு க.செமீ கன அளவிலுள்ள வாயு மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையைத் தோராயமாக அறியலாம். இதனை முதன்முதலில் கண்டறிய முயன்றவர் லோஷ்மிட் என்னும் அறிவியலார் ஆவார்.

0°Cவெப்பநிலையிலும், 1 வளி மண்டல அழுத்தத்திலும், 1 க.செமீ கன அளவில் அடங்கியுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை லோஷ்மிட் எண் எனப்படும். (n)

கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின் மூலம் லோஷ்மிட் எண் மதிப்பினைப் பெறலாம்.

$$\frac{d_g}{d} = \frac{n \pi \sigma^3}{6}$$

d_g - வாயுவின் அடர்த்தி

d - வாயுவைக் குளிர்வித்துப் பெறப்பட்ட திரவத்தின் அடர்த்தி

σ - மூலக்கூறின் மோதல் விட்டம்

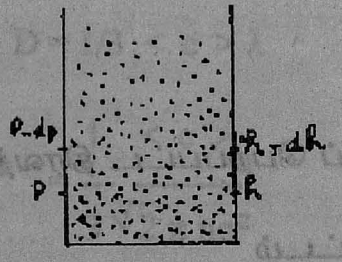
அவோகாட்ரோ எண்ணைப் பயன்படுத்தி 0°Cவெப்பநிலையிலும், 1 வம. அழுத்தத்திலும் கணக்கிடப்பட்ட, 1கசெமீ.யில் அடங்கியுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை 2.7×10^{19} ஆகும். இதுவே லோஷ்மிட் எண்ணின் மதிப்பாகும்.

திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையில், ஒரு மோல் வாயுவின் கன அளவு 22.4 லிட்டர் அல்லது 22400 மிலி ஆகும். ஆகவே

அவோகாட்ரோ எண் = 22400 × லோஷ்மிட் எண் ஆகும்.

பிரௌனிய இயக்கமும் அவோகாட்ரோ எண்ணும்

நீரில் தொங்கல் நிலையிலான மகரந்தத் துகள்கள் தொடர்ச்சியான, ஒழுங்கற்ற, இலக்கில்லாத இயக்கத்தில் உள்ளன என்பதை 1827-இல் பிரௌன் என்பவர் கண்டறிந்தார். இது பிரௌனிய இயக்கம் எனப்படும். இவ்வியக்கம் ஏதேனும் ஓர் ஊடகத்தில் (திரவம் அல்லது வாயு) தொங்கலான எத்தகைய துகளுக்கும் உரியது எனக் காணப்பட்டது. ஊடகத்தின் பாகுத்தன்மை அதிகரித்தால் இயக்கத்தின் வேகம் குறையும். தொங்கலான துகள்களின் மீது ஊடகத்தின் துகள்கள் வந்து மோதுவதால் பிரௌனிய இயக்கம் நடைபெறுகிறது. ஆனால் ஊடகத்தின் துகள்கள் அளவில் மிகவும் சிறியன. அதனால் அவற்றின் மோதலின் விளைவால், அவற்றை விட சிறியன. அதனால் அவற்றின் மோதலின் விளைவால், அவற்றை விட அளவிற்பெரிய தொங்கல் துகள்கள் இயங்குவதை மட்டுமே நுண்ணோக்கியால் காண முடியும்.



ஒரு செங்குத்தான உருளையில் ஒரு வாயு எடுத்துக் கொள்ளப் படுகிறது. இது புவி ஈர்ப்பு விசையுடன் சமநிலையில் உள்ளது. இதன் மீது புறஅழுத்தம் மட்டும் இயங்குகிறது. சீரான குறுக்கு

வெட்டுப் பரப்பளவைக் கொண்ட உருளையின் அடிப் பாகத்தினின்றும் h என்ற உயரத்தில் அழுத்தம் P ஆகும். h+dh உயரத்தில், அழுத்தம் P—dP ஆகும். (உயரம் அதிகரிக்க, அதிகரிக்க அழுத்தம் குறையும்.) வாயு சமநிலையில் உள்ளபடியால், h, (h+dh) ஆகிய இரு அடுக்குகளிடையே மேல் நோக்கி இயங்கும் அழுத்தம், கீழ் நோக்கி இயங்கும் புவி ஈர்ப்பு விசையுடன் சமமாக வேண்டும்.

இரு அடுக்குகளிடையே உள்ள வாயுவின் பொருண்மை - a ρ g dh [a - குறுக்கு வெட்டுப் பரப்பரளவு, ρ — P என்ற அழுத்தத்தில் வாயுவின் அடர்த்தி, g-புவிஈர்ப்பு விசை, dh - அடுக்குகளிடையே உள்ள இடைவெளி].

$$-a\,dP = a\rho g\,dh \quad \ldots\ldots (1)$$

$$\therefore\ -dP = \rho g\,dh \quad \ldots\ldots (2)$$

வாயுவின் மூலக்கூறு நிறை M. ஒரு மோல் வாயுவின் கன அளவு V.

$$\text{எனவே } \rho = \frac{M}{V}$$

சீர்மை வாயுக்களுக்கான இயக்கப் பண்புக் கொள்கையின்படி,

$$PV = \frac{2}{3} E \quad (E = 1\text{மோல் வாயுவின் இயக்க ஆற்றல்})$$

$$V = \frac{2}{3} \cdot \frac{E}{P}$$

$$\rho = \frac{3MP}{2E}$$

இதனை (2) சமன்பாட்டில் பிரதியிட்டால்,

$$-dP = \frac{3MP}{2E} . g\, dh$$

$$-\frac{dP}{P} = \frac{3Mg\, dh}{2E} \quad \ldots\ldots (3)$$

$h = 0$ என்ற நிலையில் அழுத்தம் P_0 ஆகவும், h என்ற உயரத்தில் அழுத்தம் P ஆகவும் உள்ள நிலையில், இவ்விரு வரம்புகளுக்கிடையே (3) சமன்பாட்டைத் தொகைப்படுத்தினால்,

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{3Mg\, h}{2E} \quad \ldots\ldots (4)$$

ஓரலகு கன அளவில் உள்ள மூலக்கூறுகள் அழுத்தத்திற்கு நேர் விகிதத்தில் உள்ளதால், $h = 0$ என்ற நிலையில், மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை n_0 எனவும் h என்ற உயரத்தில் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை n எனவும் உள்ளன. அப்பொழுது சமன்பாடு (4)

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{3Mg\, h}{2E} \quad \ldots\ldots (5)$$ என்று ஆகும்.

புவிஈர்ப்பு விசைக்குட்பட்ட வாயு மூலக்கூறுகளைப் பற்றிய இச்சமன்பாடு, ஒரு திரவத்தில் தொங்கலான நுட்பத் துகள்களுக்கும் பொருந்தும். வாயு மூலக்கூறுகளை ஒத்த, கன அளவற்ற, தம்மிடையே ஈர்ப்பு விசைகளற்ற, கோள வடிவான நுண்ணிய துகள்களுக்கும் இத்தகைய சமன்பாடொன்றை வருவிக்க முடியும்.

குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் எல்லா வாயுக்களுக்கும் சராசரி இயக்க ஆற்றல் = ½ m < c^2 > என்று மாக்ஸ்வெல் கண்டறிந்தார். இதற்கு மூலக்கூறின் அளவு ஒரு தடை இல்லை. இதன் அடிப்படையில் பிரௌனிய இயக்கத்தில் ஈடுபடும் ஒரு நுண்துகளின் இயக்க ஆற்றல் மூலக்கூறின் இயக்க ஆற்றலுக்குச் சமம் என்று பெரின் என்பார் கருதினார்.

$$\therefore E = \frac{3}{2} RT.$$

நீரில் தொங்கல் துகள்களுக்கான சமன்பாடு,

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{N m g h}{RT} \left(1 - \frac{\rho'}{\rho}\right) \quad \ldots\ldots (6)$$

N - அவோகாட்ரோ எண்

m - ஒரு துகளின் நிறை

ρ - துகளின் அடர்த்தி

ρ' - ஊடகத்தின் அடர்த்தி

துகளின் ஆரம் r எனில், கன அளவு = $4/3 \pi r^3$;

நிறை $m = 4/3 \pi r^3 \rho$.

(6) சமன்பாட்டைச் சீர்திருத்தினால்,

$$\frac{RT}{N} \ln \frac{n_0}{n} = 4/3 \pi r^3 g h (\rho - \rho') \quad \ldots\ldots (7)$$

h என்ற இடைவெளியில் உள்ள மூலக்கூறுகளின் விகிதம் n_0/n, மூலக்கூறுளின் ஆரம், அடர்த்தி ஆகியவை நிர்ணயிக்கப் பட்டுள்ளன. இவற்றின் உதவியால் பெற்ற அவோகாட்ரோ எண்ணின் மதிப்பு ஏறத்தாழ 6×10^{23} ஆகும்.

வாயு மூலக்கூறின் கட்டின்மை எண் (Degrees of freedom of a gaseous molecule)

அணுக்கள் மற்றும் மூலக்கூறுகளின் இயங்கு முறை அவற்றின் கட்டின்மை எண்களால் விளக்கப்படுகிறது. ஒரு மூலக்கூறின் நிலையை முழுமையாக விளக்குவதற்குத் தேவையான, ஒன்றையொன்று சார்ந்திராத அளவுருக்களின் எண்ணிக்கையே அம்மூலக்கூறின் கட்டின்மை எண் எனப்படும். ஒரு வாயு மூலக்கூறைச் சூடேற்றினால், அதில் மூன்று வகையான இயக்கங்கள் ஏற்படலாம். அவை:

i) இடப்பெயர்ச்சி இயக்கம் (Translational motion)
ii) சுழற்சி இயக்கம் (rotational motion)
iii) அதிர்வு இயக்கம் (vibrational motion)

இவை மூன்றும் மூலக்கூறின் கட்டின்மை எண்கள் எனப்படும்.

1. இடப்பெயர்ச்சிக் கட்டின்மை எண்

அணுக்கள் இடப்பெயர்ச்சிக் கட்டின்மை எண்களை மட்டுமே பெற்றுள்ளன. x, y, z என்ற மூன்று திக்குகளிலும் அணுக்கள் மூன்று இடப்பெயர்ச்சிக் கட்டின்மை எண்களைப் பெற்றுள்ளன. மூலக்கூறின் திசைவேகம் 'c' யாக இருக்குமானால்,

$$c^2 = c_x^2 + c_y^2 + c_z^2 \quad \ldots\ldots (1)$$

c_x, c_y, c_z என்பவை மூன்று திக்குகளிலும் அமைந்த திசைவேகக் கூறுகளாகும்.

இச்சமன்பாட்டை m/2 வால் பொருக்கினால் (m = அணுவின் நிறை).

$$\frac{1}{2} mc^2 = \frac{1}{2} mc^2_x + \frac{1}{2} mc^2_y + \frac{1}{2} mc^2_z \quad .....(2)$$

$$E = E_x + E_y + E_z \quad .....(3)$$

இவ்வாறாக, இயக்க ஆற்றலும் மூன்று கூறுகளாகப் பகுக்கப்படும். ஓர் அணுவின் மையத்தின் வழிச் செல்லும் அச்சைச் சுற்றி ஏற்படும் சுழல் இயக்கம் வழங்கும் ஆற்றல், இடப்பெயர்ச்சியால் ஏற்படும் ஆற்றலை ஒப்பிடும் போது புறக்கணிக்கத்தக்க மதிப்புடையதாகும்.

ஒரு மூலக்கூறின் புவி ஈர்ப்பு மையத்திற்கும் மூன்று இடப்பெயர்ச்சிக் கட்டின்மை எண்கள் உள்ளன.

சுழற்சிக் கட்டின்மை எண்

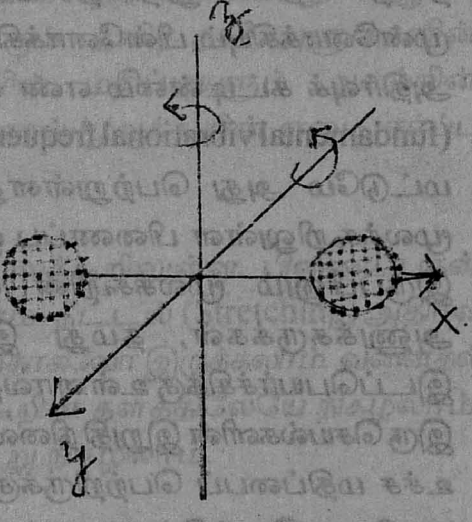
x - அச்சில் கிடக்கும் ஓர் ஈரணு மூலக்கூறு, தனது எடையீர்ப்பு மையத்தின் வழிச் செல்லும் y அச்சினைச் சுற்றியும் z அச்சினைச் சுற்றியும் சுழலும். அதன் சுழற்சி ஆற்றல்

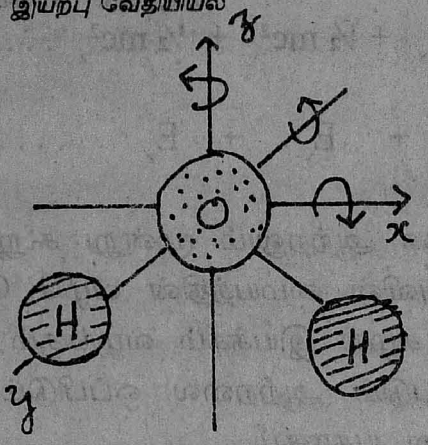
$$E_r = I \omega^2$$

I - நிலைம திருப்புத் திறன்

ω - கோண உந்தம்.

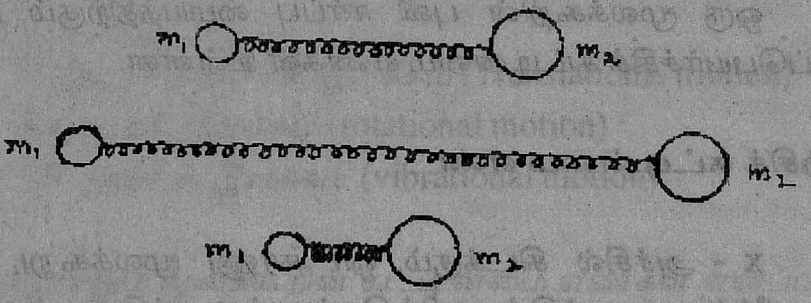
x - அச்சின் வழியாக மூலக் கூறின் நிலைம திருப்புத் திறனும், அதன் விளைவாக சுழற்சி ஆற்றலும் புறக் கணிக்கத் தக்க மதிப்பு உடையன. எல்லா ஈரணு மூலக்கூறுகளுக்கும், அவற்றை ஒத்த நேர்கோட்டு வடிவுடைய CO_2, C_2H_2 போன்ற மூலக்கூறுகளுக்கும் இரண்டு சுழற்சிக் கட்டின்மை எண்கள் உள்ளன.





H_2O, H_2S, CH_4, C_6H_6 போன்ற பிற வடிவுடைய மூலக் கூறுகளின் சுழற்சிக் கட்டின்மை எண்கள் மூன்றாகும். மூன்று அச்சுகளைச் சுற்றி நீர் மூலக்கூறு சுழலும் வசங்கள் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளன.

3. அதிர்வுக் கட்டின்மை எண்



ஓர் ஈரணு மூலக்கூறில், அவற்றின் m_1, m_2 ஆகிய நிறைகள் தங்களது நிறை மையத்திலிருந்து எதிரெதிர் திசைகளில், முன்னோக்கியும், பின்னோக்கியும் ஊசலாடும். ஈரணு மூலக்கூறின் அதிர்வுக் கட்டின்மை எண் ஒன்று. அடிப்படை அதிர்வெண் (fundamental vibrational frequency) என்னும் ஒரு அதிர்வெண்ணை மட்டுமே அது பெற்றுள்ளது. அதிர்வு இயக்கத்தின்போது, மூலக்கூறிலுள்ள பிணைப்பு ஒரு சுருள் போல் செயல்படுகிறது. இருப்பினும் மூலக்கூறின் ஒத்திசைந்த இவ்வியக்கத்தினால் அணுக்கருக்கள், தமது இயல்பு நிலையிலிருந்து அதிக இடப்பெயர்ச்சிக்கு உள்ளாவதில்லை. விரிதல், சுருங்குதல் ஆகிய இரு செயல்களின் இறுதி நிலைகளிலும் மூலக்கூறின் நிலையாற்றல் உச்ச மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும். அணுக்கள் தமது இயல்பான சமநிலை இடத்தில் அமைந்துள்ள போது, இயக்க ஆற்றல் உச்ச மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும். எனவே, அதிர்வு இயக்கத்தின் போது நிலையாற்றலும் இயக்க ஆற்றலும் மாறியவாறு இருக்கும்.

$$E_{vib} = \frac{1}{2} \mu v^2 + \frac{1}{2} K (r - r_0)^2$$

μ - ஒடுக்கப்பட்ட நிறை

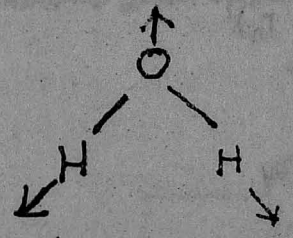
$r - r_0$ - அதிர்வினால் ஏற்படும் இடப்பெயர்வு

v - அதிர்தல் திசைவேகம்

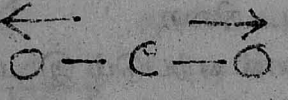
n அணுக்களைக் கொண்ட பல்லணு மூலக்கூறின் கட்டின்மை எண்கள் 3n ஆகும். இவற்றுள் இடப்பெயர்ச்சி மற்றும் சுழற்சிக் கட்டின்மை எண்களை நீக்கி விட்டால், நேர்கோட்டு வடிவுடைய மூலக்கூறுகள் (3n—5) அகக்கட்டின்மை எண்களையும், பிற வடிவுடைய மூலக்கூறுகள் (3n — 6) அகக்கட்டின்மை எண்களையும் பெற்றுள்ளன. இந்த அகக் கட்டின்மை எண்கள், நேர்கோட்டு வடிவத்தைப் பெற்ற மூலக்கூறுகள், நேர்கோடல்லாத வடிவத்தைப் பெற்ற மூலக்கூறுகள் ஆகியவற்றின் இயல்பான அதிர்வு முறைகளுக்கு (normal modes of vibration) உரியன. இயல்பான அதிர்வு முறைகள் என்பன மூலக்கூறிலுள்ள எல்லா அணுக்களும் ஒரே அதிர்வெண்ணுடன் இயங்குவதும், எல்லா அணுக்களும் தமது இயல்பான இருப்பிடத்தைச் சமகாலத்தில் கடப்பதும் ஆகிய நிகழ்வுகளை உள்ளடக்கியனவாகும். தனித் தனி அணுக்களின் ஒப்பீட்டு அலைவு வீச்சுகளின் மதிப்புகளும் அவற்றின் திசைகளும் வேறுபடலாம். ஆனால் மூலக்கூறின் எடை ஈர்ப்பு மையம் மாறுவதில்லை.

அதிர்வு முறைகளால் மூலக்கூறிலுள்ள பிணைப்புகள் நீளவோ, வளையவோ செய்யலாம். நீட்டல் (Stretching) அதிர்வு முறை சீரானதாகவோ, சீர்மையற்றதாகவோ இருக்கலாம். வளைதல் (Bending) அதிர்வு முறை மூலக்கூறின் தளத்திலேயே நிகழலாம்; அல்லது தளத்தினின்றும் அகன்று நிகழலாம்.

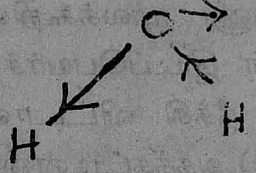
H_2O, CO_2 ஆகிய மூலக்கூறுகளின் அதிர்வு முறைகள் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளன.



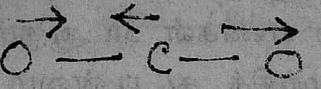
(i) சீரான நீட்டல்



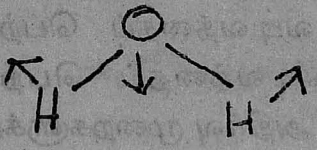
சீரான நீட்டல்



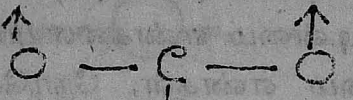
H (ii) சீர்மையற்ற நீட்டல்



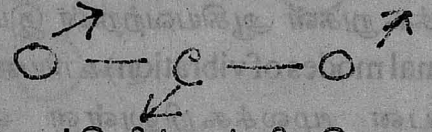
சீர்மையற்ற நீட்டல்



(iii) சீரான வளைதல்
3n–6அதிர்வு கட்டின்மை எண்கள்
3×3–6= 3அதிர்வு



தளத்தில நிகழும் வளைதல்



தளத்தினின்றும் விலகி வளைதல்

3n–5அதிர்வு கட்டின்மை எண்கள்
3×3–5= 4 அதிர்வு முறைகள்

ஆற்றல் சமபங்கீட்டுத் தத்துவம் (Principle of Equipartition of Energy)

வாயுக்களின் இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கையின்படி, ஒரு சீர்மை வாயு மூலக்கூறின் சராசரி இடப்பெயர்ச்சி இயக்க ஆற்றல்

$$E_k = 3/2\, k\, T.$$

ஆற்றல் சமபங்கீட்டு விதியின் படி, ஒரு மூலக்கூறின் மொத்த ஆற்றல், அதன் வெவ்வேறு கட்டின்மை எண்களிடையே சமமாகப் பங்கிடப்பட்டுள்ளது.

x, y, z ஆகிய மூன்று திக்குகளையும் கருத்தில் கொண்டால்,

$$E_k = E_{k.x} + E_{k.y} + E_{k.z}$$

மூலக்கூறுகளின் இலக்கற்ற இயக்கம் மூன்று திக்குகளிலும் சம நிகழ்தகவுடன் அமையும்.

எனவே, $E_{k.x} = E_{k.y} = E_{k.z} = 1/3\ E_k = \frac{1}{2}\ kT.$

இச்சமன்பாட்டிலிருந்து, மூலக்கூறு இயக்கத்தின் ஒவ்வொரு கூறும், மூலக்கூறின் மொத்த இயக்க ஆற்றலுக்குச் சம பங்களிக்கின்றன என்பதும், ஒவ்வொரு கட்டின்மை எண்ணிற்குமான இயக்க ஆற்றலின் மதிப்பு ஒவ்வொரு மூலக்கூறுக்கும் ½ kT அல்லது ஒவ்வொரு மோலுக்கும் ½ RT என்பதும் புலனாகின்றன.

அதிர்வு இயக்கத்தில், இரண்டு அணுக்கள் பங்கு பெறுகின்றன. நிலையாற்றல், இயக்க ஆற்றல் ஆகிய இரு வகை ஆற்றல்களையும் மூலக்கூறு பெற்றுள்ளது. எனவே அதிர்வாற்றல் இரண்டு கட்டின்மை எண்களுக்குரியது. எனவே மூலக்கூறின் அதிர்வு இயக்கத்திற்குரிய ஆற்றல், $2 \times \frac{1}{2}\ kT = kT$ ஆகும்.

மொத்தத்தில் ஒரு வாயு n_1 இடப்பெயர்ச்சிக் கட்டின்மை எண்கள், n_2 சுழற்சிக் கட்டின்மை எண்கள், n_3 அதிர்வுக் கட்டின்மை எண்கள் ஆகியவற்றைப் பெற்றிருந்தால், அதன் மொத்த ஆற்றலின் மதிப்பு $[n_1\ (kT/2) + n_2\ kT/2 + n_3\ kT/2)]$ என்பதற்குச் சமமாகும்.

வெப்ப ஏற்புத் திறன் C_v என்பது $(\delta E/\delta T)_v$ என்று வரையறுக்கப்படுகிறது. சமபங்கீட்டுத் தத்துவத்தில் வெப்ப ஏற்புத் திறனையும் உள்ளடக்கிக் கொண்டால், மொத்த ஏற்புத் திறன்

$$C_v = C_v + C_v + C_v$$

(இடப்பெயர்ச்சி) (சுழற்சி) (அதிர்வு)

ஒவ்வொரு இடப்பெயர்ச்சிக் கட்டின்மை எண்ணும், ஒவ்வொரு சுழற்சிக் கட்டின்மை எண்ணும் மொத்த வெப்ப ஏற்புத் திறனுக்கு அளிக்கும் பங்கு ½ R ஆகும். ஆனால் அதிர்வுக் கட்டின்மை எண் அளிக்கும் பங்கு $2 \times \frac{1}{2} R = R$ ஆகும். அறை வெப்பநிலையில், அதிர்வுக் கட்டின்மை எண் மொத்த வெப்ப ஏற்புத் திறனுக்கு அளிக்கும் பங்கு ஏறத்தாழ 20%; வெப்பநிலை உயர்ந்தால் இப்பங்கு பிறவற்றை விட அதிகமாக இருக்கும்.

சுய வெப்பமும் வெப்ப ஏற்புத் திறனும்

ஒரு கிராம் எடையுள்ள ஒரு பொருளின் வெப்பநிலையை 1K அளவிற்கு உயர்த்துவதற்குத் தேவையான வெப்பம், ஜூல் அலகில், சுய வெப்பம் எனப்படும்.

ஒரு மோல் அளவுள்ள ஒரு பொருளின் வெப்பநிலையை 1K அளவிற்கு உயர்த்துவதற்குத் தேவையான வெப்பம், ஜூல் அலகில், மோலார் வெப்ப ஏற்புத் திறன் எனப்படும்.

வெப்ப ஏற்புத் திறன் இருவகைப்படும்:

(1) கன அளவு மாறாநிலையில் வெப்ப ஏற்புத்திறன் C_v

(2) அழுத்தம் மாறா நிலையில் வெப்ப ஏற்புத்திறன் C_p

ஒரு பொருளின் வெப்பநிலையை 1K அளவிற்கு உயர்த்தும் போது, கனஅளவு மாறாது வைத்திருக்கப்பட்டால் C_v என்றும், அழுத்தம் மாறாது வைத்திருக்கப்பட்டால் C_p என்றும் கூறப்படும்.

கன அளவு மாறா நிலையில், பொருளுக்கு ஊட்டப்படும் வெப்பம் அதன் உள்ளாற்றலை உயர்த்துவதற்கு மட்டுமே பயன்படுகிறது. ஆனால், அழுத்தம் மாறா நிலையில் பொருளுக்கு ஊட்டப்படும் வெப்பம் அதன் உள்ளாற்றலை உயர்த்துவதற்கு மட்டுமல்லாமல் விரிவடையும் வேலை செய்வதற்கும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. 1K அளவிற்கு வெப்ப நிலை உயர்ந்தால் எவ்வளவு விரிவடையும் வேலை நடக்குமோ அவ்வளவிற்கு,

C_p யின் மதிப்பு C_v யின் மதிப்பை விட அதிகமாக உள்ளது. திண்மங்களும் திரவங்களும் 1K வெப்பநிலை உயர்வினால் பொருட்படுத்தக் கூடிய அளவில் விரிவடைவதில்லை. எனவே C_p, C_v மதிப்புகளிடையே அதிக வேறுபாடு இல்லை. ஆனால் 1K வெப்பநிலை உயர்வே ஆனாலும், வாயுக்கள் பொருட்படுத்தக் கூடிய அளவிற்கு விரிவடைவதால், C_p, C_v மதிப்புகளிடையே உள்ள வேறுபாடு புறக்கணிக்கக் கூடியதல்ல.

C_p, C_v ஆகியவற்றின் மதிப்புகள், அவற்றினிடையே உள்ள வேறுபாடு, அவற்றினிடையே உள்ள விகிதம் ஆகியவை இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கையிலிருந்து வருவிக்கப்படும்.

i) C_v யின் மதிப்பு

இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கையின்படி, T என்ற வெப்பநிலையில் 1 மோல் சீர்மை வாயுவிற்கான இடப்பெயர்ச்சி இயக்க ஆற்றல்

$$E_k = \frac{3}{2} RT$$

வெப்பநிலை (T + 1) ஆனால்,

$$E_k' = \frac{3}{2} R(T + 1)$$

1K வெப்பநிலை உயர்வால் ஏற்படும் ஆற்றல் வேறுபாடு

$$\Delta E = E_k' - E_k = \frac{3}{2} R (T + 1) - \frac{3}{2} RT$$

$$= \frac{3}{2} R.$$

ஓரணு வாயுக்களுக்கு உள்ளதைப் போல், வாயுவின் மொத்த ஆற்றலும் இடப்பெயர்ச்சி ஆற்றலே எனில், 1K வெப்பநிலை உயர்வால் ஏற்படும் ஆற்றல் வேறுபாடு கன அளவு மாறாநிலை வெப்ப ஏற்புத் திறனுக்குச் (C_v) சமமாகும்.

$$C_v = \Delta E = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} \times 8.314 = 12.471 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

ii) C_p யின் மதிப்பு

வாயு விரிவடையும் போது செய்யும் வேலையின் அளவிற்கு C_p யின் மதிப்பு C_v யின் மதிப்பை விட உயர்ந்தது என்று கண்டோம்.

எனவே $C_p = C_v + W$. W = விரிவடையும் வேலை

மாறிலியாக இருக்கும் அழுத்தம் P. இதற்கு எதிராக, T என்ற வெப்ப நிலையில் V என்ற கன அளவைக் கொண்ட வாயு (T + 1) என்ற வெப்பநிலையில் V' என்ற கன அளவிற்கு விரிவடைகிறது.

$$W = \int_{V}^{V'} P \, dV.$$

ஒரு மோல் சீர்மை வாயுவிற்கு $PV = RT$.

அழுத்தம் மாறா நிலையில், இதை வகைப்படுத்தினால்,

$$P \, dV = R \, dT.$$

இதைப் பயன்படுத்தி,

$$W = \int_{T}^{T+1} R \, dT.$$

$$= [RT]_{T}^{T+1}$$

$$= R(T+1) - RT$$

$$= R.$$

ஏற்கெனவே வருவித்தபடி $C_v = 3/2 R$.

எனவே, $C_p = C_v + W$

$= 3/2\ R + R = 5/2\ R.$

$= \frac{5}{2} \times 8.314$

$= 20.785\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

iii) $C_p - C_v$யின் மதிப்பு

$C_p = C_v + R$

$C_p - C_v = R$

$= 8.314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}.$

iv) C_p / C_v விகிதம்

C_p / C_v விகிதம் γ என்று குறிப்பிடப்படும்.

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{2} R \times \frac{2}{3R}$$

$= 5/3 = 1.66$

அனைத்து ஓரணு மூலக்கூறுகளுக்கும் வெப்ப ஏற்புத் திறன்களின் விகித மதிப்பு 1.66 ஆகும்

மேற்கண்ட கணக்கீடுகள் யாவும் ஓரணு மூலக்கூறுகளுக்கு மட்டுமே பொருந்தும். இவை இடப்பெயர்ச்சி இயக்கத்தை மட்டுமே உடையவை என்று கருதப்பட்டுள்ளது.

பல்லணு மூலக்கூறுகளுக்கு வெப்ப ஏற்புத் திறன்

$C_p = 20.9\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

$C_v = 12.6\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

$C_p - C_v = 8.314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

$C_p / C_v = 1.66$

என்ற மதிப்புகள் He, Ne, Hg ஆவி போன்ற ஓரணுக்களைக் கொண்ட வாயுக்களுக்கு மட்டுமே பொருந்தின. இதே முறையில் பல்லணுக்கள் கொண்ட வாயுக்களுக்கு நிர்ணயிக்கப்பட்ட மதிப்புகள் எதிர்பார்க்கப்பட்ட மதிப்புகளுடன் ஒத்திருக்கவில்லை. இதற்குக் காரணம், அவற்றின் சுழற்சி மற்றும் அதிர்வு இயக்கங்களும் மொத்த ஆற்றலுக்குப் பங்களிக்கின்றன என்பது கணக்கீட்டின் போது கருத்தில் கொள்ளப்படவில்லை.

மொத்த ஆற்றல் $E = E_{(இடப்பெயர்ச்சி)} + E_{(சுழற்சி)} + E_{(அதிர்வு)}$

$E_{(சுழற்சி)} + E_{(அதிர்வு)} = E_{(அக\ ஆற்றல்)}$ எனப்படும்.

சராசரி மோலார் ஆற்றல் $\overline{E} = \overline{E}_{(இடப்பெயர்ச்சி)} + \overline{E}_{(சுழற்சி)} + \overline{E}_{(அதிர்வு)}$

ஈரணுக்களைக் கொண்ட வாயு மூலக்கூறுகளுக்கு மூன்று இடப்பெயர்ச்சிக் கட்டின்மை எண்களும், இரண்டு அதிர்வுக் கட்டின்மை எண்களும் உள்ளன. சமபங்கீட்டுத் தத்துவத்தின்படி, ஒவ்வொரு இடப்பெயர்ச்சி மற்றும் சுழற்சிக் கட்டின்மை எண்ணும் $\frac{1}{2}$ RT mole^{-1} அளவிலான ஆற்றலையும், ஒவ்வொரு அதிர்வு கட்டின்மை எண்ணும் kT mole^{-1} அளவிலான ஆற்றலையும் மொத்த ஆற்றலுக்குப் பங்களிக்கின்றன. எனவே CO, H_2, O_2 போன்ற ஈரணு மூலக்கூறுடைய வாயுக்களுக்கு

மொத்த மோலார் ஆற்றல் $\overline{E} = 3(\frac{1}{2}RT) + 2(\frac{1}{2}RT) + RT$

$= 3.5\,RT.$

∴ இந்த வாயுக்களுக்கு $\overline{C}_v = \left(\frac{\delta \overline{E}}{\delta T}\right)_V$

$$= 3.5\,R = 29.1\ J\,K^{-1}\,mol^{-1}$$

$$\bar{C}_p = C_v + R$$

$$= 3.5R + R = 4.5R = 37.4 J K^{-1} mol^{-1}$$

$$\gamma = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v} = \frac{4.5R}{3.5R} = 1.3.$$

நீள் வடிவுடைய மூவணு மூலக்கூறுகளை உடைய CO_2 போன்ற வாயுக்களுக்கு மூன்று இடப்பெயர்ச்சிக் கட்டின்மை எண்களும், இரண்டு சுழற்சிக் கட்டின்மை எண்களும், நான்கு அதிர்வுக் கட்டின்மை எண்களும் உள்ளன.

$$\bar{E}_{\text{மொத்தம்}} = 3\,(\tfrac{1}{2}RT) + 2\,(\tfrac{1}{2}RT) + 4\,(RT)$$

$$= 6.5\,RT.$$

$$\bar{C}_v = \left(\frac{\delta \bar{E}}{\delta T}\right)_v = 6.5\,R$$

$$\bar{C}_p = 6.5\,R + R = 7.5\,R.$$

$$\gamma = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v} = 1.15.$$

நீள்வடிவற்ற மூவணு மூலக்கூறுகளுக்கு இடப்பெயர்ச்சிக் கட்டின்மை எண்கள் மூன்று; சுழற்சிக் கட்டின்மை எண்கள் மூன்று; அதிர்வுக் கட்டின்மை எண்கள் மூன்று.

$$\bar{E}_{\text{மொத்தம்}} = 3\,(\tfrac{1}{2}RT) + 3\,(\tfrac{1}{2}RT) + 3\,(RT)$$

$$= 6\,RT.$$

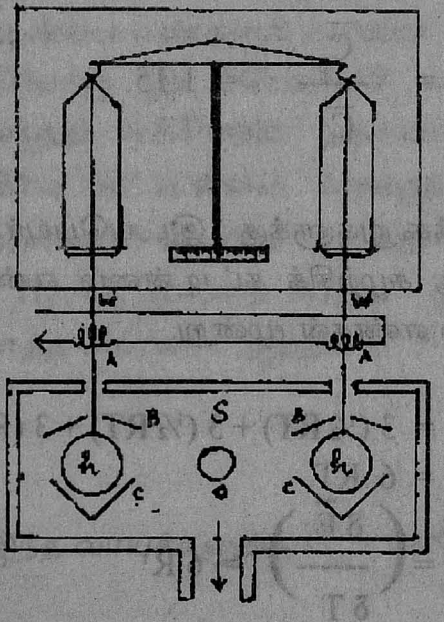
$$\bar{C}_v = \left(\frac{\delta \bar{E}}{\delta T}\right)_v = 6\,R$$

$$\bar{C}_p = 7R.$$

$$\gamma = \frac{7R}{6R} = 1.167.$$

ஆய்வுகளின் மூலம் நிர்ணயிக்கப்பட்ட C_p/R மதிப்புகளை, கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகளுடன் ஒப்பிடும் போது, He தவிர H_2, O_2, CO_2, H_2O ஆகிய வாயுக்கள் அறை வெப்பநிலையில் கணக்கிடப்பட்ட C_p/R மதிப்பை விடக் குறைவான ஆய்வு மதிப்புகளைப் பெற்றுள்ளன என்பது தெரிய வருகிறது. ஆனால் 3000K அளவிற்கு வெப்பநிலை உயரும்போது இரு மதிப்புகளும் ஓரளவிற்கு ஒத்து வருகின்றன. ஆற்றல் சமபங்கீட்டுத் தத்துவத்திற்கு இது ஒரு குறையாகும்.

கன அளவு மாறா நிலையில் வெப்ப ஏற்புத் திறனை நிர்ணயிக்கும் முறை



ஜோலியின் வகையீட்டு நீராவிக் கலோரி மீட்டரின் துணை கொண்டு, கன அளவு மாறா நிலையில் வெப்ப ஏற்புத் திறன் அளவிடப்படுகிறது. இக்கருவி S எனப்படும் இரட்டைச் சுவர் கொண்ட உலோகப் பெட்டியைக் கொண்டது. இது நீராவி அறை என்று அழைக்கப் படும். ஒரு எடை நுண்ணளவைப் பொறியின் அடியில் இது வைக்கப்

பட்டுள்ளது எடை நுண்ணளவைப் பொறி அல்லது தராசின் இரு பக்கங்களிலும் உள்ளீடற்ற இரு கோளங்கள் (h, h) மெல்லிய பிளாட்டினம் கம்பிகள் மூலம் (W, W) தொங்கவிடப் பட்டுள்ளன. இரு கோளங்களின் அடியிலும் இரு நீரேந்தித் தட்டுகள் (CC) வைக்கப் பட்டுள்ளன. இவை நீராவி சுருங்கித் திரவமாகும் போது அதை ஏந்திக் கொள் வதற்காக அமைக்கப் பட்டுள்ளன. BB என்பவை நீர்த் தடைக் காப்புகளாகும். நீராவி அறையின் மேற் கூரையில் நீராவி சுருங்குவதால் விளையும் நீர் கோளத்தின் மீதோ நீரேந்தித் தட்டுகளின் மீதோ விழாமல் இவை தடை செய்யும். பிளாட்டினம் கம்பி உட்புகுவதற்காகச் செய்யப்பட்ட துளை, நீராவி தப்பிச் செல்ல இயலாத அளவிற்குச் சிறிதாகச் செய்யப்பட்டுள்ளது. மேலும், நீராவி குளிர்ந்து நீரானால் அதை உறிஞ்சிக் கொள்ளும் வகையில் பிளாஸ்டர் சாந்து பூசப்பட்டுள்ளது. பிளாட்டினம் கம்பிகளின் மீது நீர் படிவதைத் தடுக்க, அவை A A என்னும் மின் சுருள்களால் சூடாக்கப்படுகின்றன.

இரு கோளங்களும் ஒத்த வெப்ப ஏற்புத் திறனைப் பெற்றிருக்கின்றனவா என்றறியும் பொருட்டு, அவற்றின் உள்ளிடங்கள் வெறுமையாக்கப்பட்டு, அவற்றின் எடைகள் சமன் செய்யப்படுகின்றன; நீராவி அறையினுள் O என்ற துளை வழியாக உலர்ந்த நீராவி உட்செலுத்தப்பட்டு, கீழ்ப்புறத்தின் வழியாக வெளியேற்றப்படுகிறது. நீராவி சுருங்கி கோளங்களின் மீது படிந்தாலும், சமநிலையிலுள்ள தராசில் எந்த மாற்றமும் ஏற்படாதிருந்தால் அவை ஒத்த வெப்ப ஏற்புத் திறனைப் பெற்றுள்ளன என்றறியப்படுகிறது. அறையும் கோளங்களும் உலரச் செய்யப்படுகின்றன. ஒரு கோளத்தினுள், தேவைப்படும் அழுத்தத்தில், ஆய்வுக்குரிய வாயு நிரப்பப்படுகிறது. எடைக் கற்களால் தராசு சமன் செய்யப்படுகிறது. வாயுவின் நிறை m என்பதாகக் கொள்வோம். அறையினுள் வெப்பநிலை t_1 என்று அளவிடப்படுகிறது. மீண்டும் உலர்ந்த நீராவியை உட்செலுத்தினால், வாயு நிரம்பிய கோளத்தில், நீராவி சுருங்கி,

அதிக அளவில் நீர் படியும். உரிய எடைக் கற்களை வைத்து, தராசு சமன் செய்யப்படுகிறது. வாயு நிரம்பிய கோளத்தில் படிந்த மிகையளவு நீரின் எடை w. நீராவியின் வெப்பநிலை t_2.

மாறாத கன அளவில் வாயுவின் வெப்ப ஏற்புத் திறன் C_v ஆகவும், நீராவியின் உள்ளுறை வெப்பம் L ஆகவும் இருந்தால்,

வாயுவால் ஏற்றுக் கொள்ளப்பட்ட

வெப்பம் $= m. C_v. (t_2 - t_1)$ cals.

நீராவியால் இழக்கப்பட்ட வெப்பம் = w L cals.

ஆனால் ஏற்கப்பட்ட வெப்பம் = இழக்கப்பட்ட வெப்பம்.

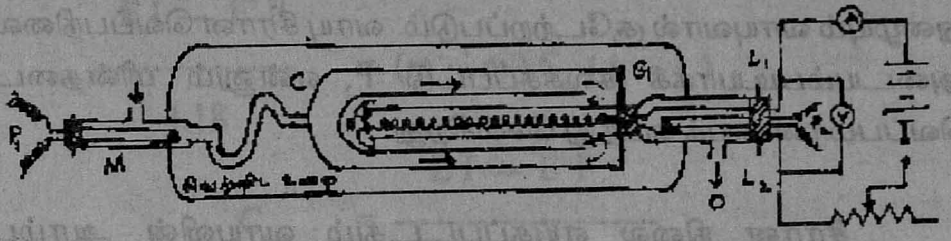
அதாவது, $m. C_v. (t_2 - t_1) = w L.$

$$C_v = \frac{w . L}{m (t_2 - t_1)}$$

எடை காணல் முதலில் t_1 வெப்பநிலையிலும், இரண்டாவதாக t_2 வெப்பநிலையிலும் நிகழ்த்தப்படுவதால், அதற்குத் தகுந்த திருத்தங்களைச் செய்ய வேண்டும். கோளங்கள் இரண்டும் முழுமையாக ஒத்திருக்காமல் அமையலாமாதலால், ஒரு முறை ஒரு கோளத்தில் வாயுவை நிரப்பியும், மறுமுறை மற்றொரு கோளத்தில் வாயுவை நிரப்பியும் அளவிடுதலை நிகழ்த்தி, சராசரி மதிப்பெடுக்க வேண்டும். வெப்பநிலை மாற்றத்தாலும், அழுத்த மாற்றத்தாலும், கோளத்தில் ஏற்படக் கூடிய மாற்றங்களுக்கு உரிய திருத்தங்களும் செய்யப்பட வேண்டும்.

இவ்வாறு C_v யின் மதிப்பு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

அழுத்தம் மாறா நிலையில் வெப்ப ஏற்புத் திறனை நிர்ணயித்தல்



ஸ்கீல், ஹ்யூஸ் (Scheel and Heuse) ஆகியோர் வடிவமைத்த முறைப்படி C_p யின் மதிப்பு துல்லியமாக நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. C - என்பது ஒரு கலோரி மீட்டர். இதன் மையப் பகுதியில் H - என்னும் பிளாட்டினம் கம்பிச் சுருள் பொருத்தப்பட்டுள்ளது. L_1 ,L_2 என்ற மின் இணைப்புகள் வழியாக மின் சுற்றுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. மின் சுற்றில் மின்கலம், மின் ஆற்றல்மானி, மின் வலிக்கட்டுப்பாட்டமைவு ஆகியவை உள்ளன. மின் இணைப்புகளுடன் மின்னழுத்த மானியும் இணைக்கப் பட்டுள்ளது. வெப்ப அலைபரவலால் வெப்ப இழப்பு ஏற்படா வண்ணம், கலோரி மீட்டர் ஒரு வெற்றிட உறையினுள் வைக்கப்பட்டுள்ளது. M என்ற உலோகக் குழாய் வழியாக ஆய்வுக்குரிய வாயு செலுத்தப்படுகிறது. இதன் ஆரம்ப வெப்பநிலையை அளக்க, P_1 என்னும் பிளாட்டின மின்தடை வெப்பமானி பொருத்தப்பட்டுள்ளது. வெளியேறும் வாயுவின் இறுதி வெப்பநிலையை அளக்க P_2 என்னும் வெப்பமானி பொருத்தப்பட்டுள்ளது.

கருவி வெப்பச் சீர்நிலைத் தொட்டியில் வைக்கப்பட்டுள்ளது. ஆய்வுக்குரிய வாயு ஓர் உலோகக் குழாய் வழியாகக் கலோரி மீட்டரினுள் செலுத்தப்படுகிறது. வளைந்த பாதை வழியாகச் செல்லும் வாயு சூடேற்றும் கம்பியை அடைகிறது. வாயு வளைந்த பாதை வழியாகச் செல்வதால் சூடேறிய வாயு சிறிதும் வெப்ப இழப்புக்குட்படாதவாறு உள்ளே நுழையும் வாயுவால் சூடேற்றப்படும். வாயு சீரான வெப்பநிலை அடையும்படியாகக் கலக்கப்பட்டு P_2 என்னும் மின்தடை வெப்பமானியைக் கடந்து செல்கிறது.

சீரான நிலை எய்தப்பட்டதும் வாயுவின் ஆரம்ப வெப்பநிலையும் இறுதி வெப்பநிலையும் (t_1,t_2) அளக்கப்படுகின்றன. வாயுவின் ஆரம்ப அழுத்தமும் இறுதி அழுத்தமும் அளக்கப்படுகின்றன. இதன் மூலம், ஒரு விநாடி நேரத்திற்குள் கலோரி மீட்டர் வழியாகச் செல்லும் வாயுவின் நிறை அளக்கப்படுகிறது. மின்னழுத்தமானியில் அளவு E என்றும், மின்னாற்றல் மானியில் அளவு I என்றும் அமையுமானால்,

$$\frac{EI}{4.18} = m C_p (t_1 - t_2) + L \quad \ldots\ldots (1)$$

C_p - மாறா அழுத்த நிலையில் வெப்ப ஏற்புத் திறன்.

L - புறக்கணிக்கத் தக்க மதிப்புள்ள, ஒரு விநாடியில் வெப்ப அலை பரவலால் ஏற்படும் வெப்ப இழப்பு.

அதே வெப்பநிலை மாற்றம் ஏற்படும் படியாக, ஒரு விநாடியில் உள்ளே நுழையும் வாயுவின் நிறை m' எனில், மின்னழுத்த வேறுபாடு E' ஆகவும் மின்னாற்றல் I' ஆகவும் இருக்கும்.

$$\frac{E' I'}{4.18} = m' C_p (t_1 - t_2) + L \quad \ldots\ldots (2)$$

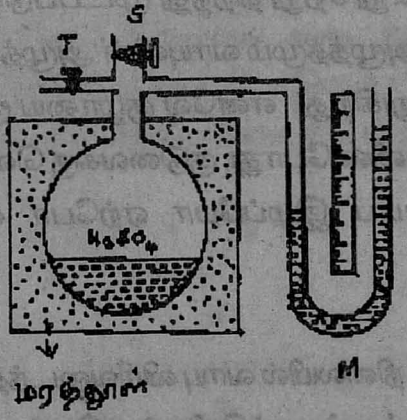
(1) – (2),

$$\frac{E I - E' I'}{4.18} = (m - m') C_p (t_1 - t_2)$$

$$C_p = \frac{E I - E' I'}{(m - m') (t_1 - t_2)}$$

இதன் மூலம் C_p நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

C_p/C_v நிர்ணயிக்கும் முறை



கிளெமெண்ட்-டிசோர்ம் முறையில் வெப்ப ஏற்புத் திறன்களுக்கிடையே உள்ள விகிதத்தின் மதிப்பு, γ, நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

வெப்ப இழப்பைத் தடுப்பதற்காக மரத்தூள் நிரப்பிய பெட்டியினுள் ஒரு பெரிய, கனத்த சுவர்களை உடைய கண்ணாடிக் குடுவை வைக்கப் பட்டுள்ளது. இதன் மேற் பகுதியில் S என்னும் அகலக்

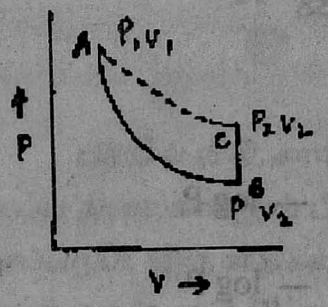
குழாயும், T என்னும் அடைப்பான் பொருத்தப்பட்ட பக்கக் குழாயும் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. வளி அழுத்தமானி M ஒன்றும் இத்துடன் இணைக்கப் பட்டுள்ளது. வளி அழுத்த மானியில் குறைந்த அடர்த்தியும், புறக்கணிக்கத் தக்க ஆவி அழுத்தமும் உடைய எண்ணெய் அல்லது சல்ப்யூரிக் அமிலம் நிரப்பப் பட்டுள்ளது. குடுவையில் உள்ள வாயுவை உலர்த்துவதற்காக அதிலும் சிறிது H_2SO_4 நிரப்பப்பட்டுள்ளது. S என்ற குழாயை அடைத்தவாறு, T யைத் திறந்து உலர்ந்த காற்று குடுவையினுள் செலுத்தப்படுகிறது. T யை அடைத்த பின், காற்று சீரான வெப்பநிலை எய்தியபின், அழுத்தமானியில் உள்ள மட்ட வேறுபாடு h_1 அளக்கப்படுகிறது. P வளிமண்டல அழுத்தமெனில், வாயுவின் அழுத்தம்

$$P_1 = P + \frac{h_1 P}{D}$$

P - அழுத்தமானியிலுள்ள எண்ணெயின் அடர்த்தி.
D - பாதரசத்தின் அடர்த்தி.

S என்ற குழாய் திடீரென்று சற்று திறந்து மூடப்படுகிறது. திறந்த நேரத்தில் வளிமண்டல அழுத்தமும் வாயுவின் அழுத்தமும் சமமாகும்படி, வாயு வெளியேறுகிறது. எனவே குழாயை மூடிய பின்னும், $P_1 = P$ ஆகும். இச்செயலின் போது, குடுவைக்கு வெப்பக் காப்பிடப்பட்டுள்ளதால், வெப்ப இழப்போ ஏற்போ ஏதும் ஏற்படவில்லை.

ஆனால் வெப்பம் மாறா நிலையில் வாயு விரிவடைந்ததால் வெப்பநிலை வீழ்ச்சியடையும். சுற்றுப் புறத்திலிருந்து மெல்ல வாயு வெப்பத்தை உறிஞ்சி, அழுத்தத்தை அதிகரிக்கும். புறக்கணிக்கத்தக்க அளவில் மட்டுமே கன அளவு மாறும்.



வாயு சுற்றுப் புறத்தின் வெப்ப நிலையை அடைந்து சீரான நிலையை எய்தியதும், அழுத்த மானியில் திரவ மட்ட வேறுபாடு h_2 அளக்கப்படுகிறது. இப்போது வாயுவின் அழுத்தம்

$$P_2 = P + \frac{h_2 \rho}{D}$$

வரைபடத்தில் A என்ற புள்ளியில் காட்டப்பட்டுள்ள ஆரம்பநிலை அழுத்தம் P_1 ; கன அளவு V_1. வெப்பம் மாறா விரிதலை அடைந்த பின் வளி மண்டல அழுத்தத்தில் (P) அதன் கன அளவு V_2 இதனை B என்ற புள்ளி குறிக்கிறது. வெப்ப இயக்க இயலின் படி,

$$P_1 V_1^{\gamma} = P V_2^{\gamma}$$

அல்லது $$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} = \frac{P_1}{P} \qquad \ldots\ldots(1)$$

அறை வெப்பநிலையை அடைந்ததும் V_2 என்ற கனஅளவுடைய வாயுவின் அழுத்தம் P_2. இதை C என்ற புள்ளி குறிக்கிறது. AC என்பது சம வெப்பநிலைக் கோடு.

$$\therefore P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \qquad \ldots\ldots(2)$$

(1) (2) ஆகிய சமன்பாடுகளிலிருந்து,

$$\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\gamma} = \frac{P_1}{P}$$

$$\gamma\ (\log P_1 - \log P_2) = \log P_1 - \log P$$

$$\gamma = \frac{\log P_1 - \log P}{\log P_1 - \log P_2}$$

அழுத்த மாற்றங்கள் மிகச் சிறிய மதிப்புடையனவாயிருந்தால்,

$$\gamma = \frac{P_1 - P}{P_1 - P_2}$$

$$= \frac{P + \frac{h_1 \rho}{D} - P}{P + \frac{h_1 \rho}{D} - P + \frac{h_2 \rho}{D}}$$

$$= \frac{h_1}{h_1 - h_2}$$

இவ்வாறு கிடைக்கும் வெப்ப ஏற்புத் திறன்களின் விகித மதிப்பு துல்லியமானதாக இருக்கிறது. ஆய்வுச் சாலைகளில் அளவிடுவதற்கு இது எளிமையான முறையுமாகும்.

திருமதி. சுதா சௌந்திரபாண்டியன்

7. இயல்பு வாயுக்கள்
(Real gases)

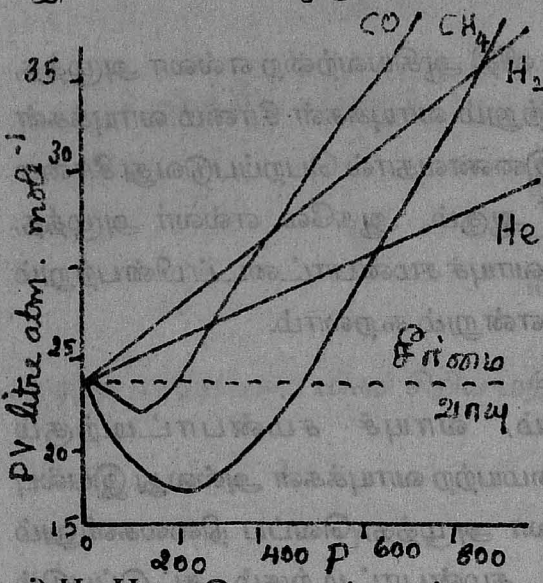
பாயில் விதி, சார்லஸ் விதி ஆகியவற்றை எல்லா அழுத்த, வெப்ப நிலைகளிலும் பின்பற்றும் வாயுக்கள் சீர்மை வாயுக்கள் எனப்படும். இரு விதிகளும் இணைவதால் பெறப்படுவது சீர்மை வாயுச் சமன்பாடு $PV = nRT$ ஆகும். ஆகவே, எல்லா அழுத்த, வெப்ப நிலைகளிலும் சீர்மை வாயுச் சமன்பாட்டைப் பின்பற்றும் வாயுக்கள் சீர்மை வாயுக்கள் என்றும் கூறலாம்.

வாயு விதிகளுக்கும், வாயுச் சமன்பாட்டிற்கும் கட்டுப்படாத வாயுக்கள் சீர்மையற்ற வாயுக்கள் அல்லது இயல்பு வாயுக்கள் எனப்படும். எல்லா அழுத்த, வெப்ப நிலைகளிலும் வாயு விதிகளுக்கும் வாயுச் சமன்பாட்டிற்கும் கட்டுப்படும் வாயுக்களே நடைமுறையில் இல்லை எனலாம். எனவே சீர்மை வாயுக்கள் என்பன ஒரு கொள்கையின் அடிப்படையில் விளைந்த கருத்து எனலாம். மிகக் குறைந்த அழுத்த நிலைகளிலும், மிக உயர்ந்த வெப்பநிலைகளிலும் மட்டுமே வாயுக்கள், வாயு விதிகளை ஓரளவு பின்பற்றுவதாக அறியப்பட்டது. இவ்வாறு செயல்படும் வாயுக்கள் இயல்பு வாயுக்கள் எனப்படும். அழுத்தம் அதிகரிக்கும்போதும் வெப்பநிலை குறையும் போதும் இயல்பு வாயுக்கள் சீர்மைத் தன்மையிலிருந்து பிறழ்கின்றன. மேலும் அதிகக் கரைதிறனும் எளிதில் திரவமாக்கப்படும் திறனும் உடைய CO_2, SO_2, NH_3 போன்ற வாயுக்கள் H_2, O_2, N_2 போன்ற வாயுக்களை விட அதிகமாக சீர்மைத் தன்மையிலிருந்து பிறழ்கின்றன.

1. பாயில் விதியிலிருந்து விலகுதல்

பாயில் விதிப்படி, மாறா வெப்பநிலையில் PV = ஒரு மாறிலி. இதை நிறுவும் பொருட்டு, PV மதிப்புகளை P

மதிப்புகளுக்கு எதிராக வரைபடம் வரைந்தால் அழுத்த அச்சிற்கு இணைகோடாக ஒரு நேர்கோடு கிடைக்க வேண்டும். சீர்மைத் தன்மை கொண்ட வாயுக்களாக இருந்தால், அத்தகைய நேர்கோடு கிடைக்கவேண்டும். 273K வெப்ப நிலையில் He, H_2, CO, CH_4 ஆகிய வாயுக்களுக்கு வரையப் பட்ட PV - P வரைபடத்தில் இரு வகையான வளைகோடுகளைக் காணலாம்.



i) H_2, He ஆகிய வாயுக்களுக்கு, அழுத்தம் அதிகரிக்கும் போது PV யின் மதிப்பும் தொடர்ச்சியாக உயர்கின்றது.

ii) CO, CH_4 ஆகிய வாயுக்களுக்கு, PVயின் மதிப்பு முதலில் குறைந்து, ஒரு சிறும மதிப்பை அடைந்து, பின் அழுத்த உயர்வுக்கேற்ப, தானும் உயர்கிறது.

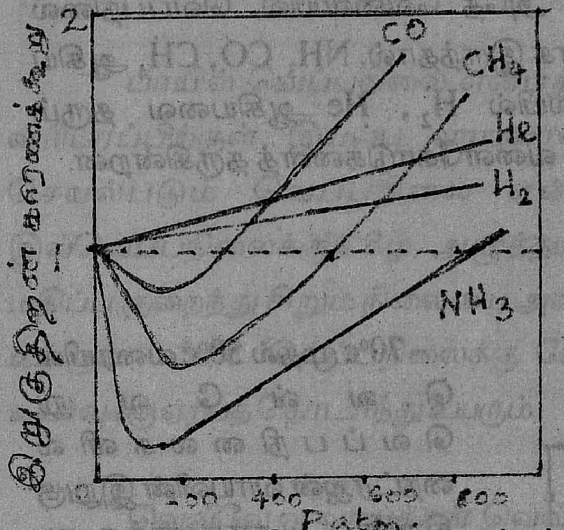
சீர்மை நிலைமையினின்றும் வாயுக்கள் விலகுவதை, அவற்றின் இறுகுதிறன் காரணக்கூறுகளின் (Compressibility factor) மூலமும் அறியலாம்.

இறுகுதிறன் காரணக் கூறு $Z = \frac{PV}{(PV)_{\text{சீர்மை}}} = \frac{PV}{nRT}$

சீர்மை வாயுக்களுக்கு எல்லா அழுத்த, வெப்பநிலைகளிலும் $Z = 1$ ஆகும். இயல்பு வாயுக்களுக்கு Zன் மதிப்பு வேறுபடும்; அழுத்த, வெப்பநிலை மாற்றங்களுக்கு ஏற்ப, ஓரலகிற்குக் குறைவான மதிப்புகள் முதல் ஓரலகிற்கு அதிகமான மதிப்புகள் வரை வேறுபாடு இருக்கும்.

அழுத்தத்திற்கேற்ப இறுகுதிறன் காரணக்கூறு மாற்றமடைதல்

273K வெப்பநிலையில் ஒரு பரந்த அழுத்த விரிபரப்பெல்லைக்குள், வெவ்வேறு வாயுக்களுக்குத் தீர்மானிக்கப்பட்ட இறுகுதிறன் காரணக் கூறுகளின் மதிப்புகள், அழுத்தங்களுக்கு எதிராக வரைபடம் வரையப்படுகின்றன.

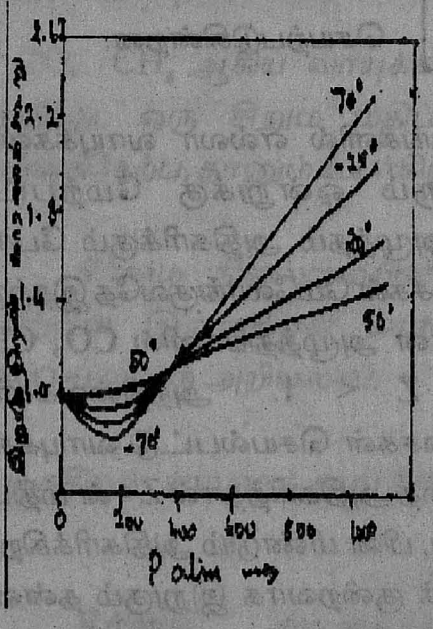


மிகக் குறைந்த அழுத்தங்களில், எல்லா வாயுக்களுக்கும் Z = 1 என்ற மதிப்பிற்கு அணுக்கமான மதிப்புகளே உள்ளன. அதாவது மிகக் குறைந்த அழுத்தங்களில் வாயுக்கள், சீர்மை வாயுக்கள் போல் செயற்படுகின்றன.

மிக அதிகமான அழுத்தங்களில் எல்லா வாயுக்களின் இறுகுதிறன் காரணக்கூறுகளும் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட மதிப்புகளைப் பெற்றுள்ளன. அழுத்தம் அதிகரிக்கும் போது மூலக்கூறுகளிடையே விலக்கு விசைகள் மேலோங்குவதே இதற்குக் காரணமாகும். ஓரளவு குறைவான அழுத்தங்களில் CO, CH_4, NH_3 போன்ற வாயுக்களுக்கு, $Z < 1$. அந்நிலைகளில், மூலக்கூறுகளிடையே ஈர்ப்பு விசைகள் செயல்பட்டு வாயுக்கள் இறுகுவதற்கு உதவும். அழுத்தத்தை அதிகரித்தால் Z-ன் மதிப்பு ஒரு சிறும நிலை வரைக் குறைந்து, பின் மீண்டும் அதிகரிக்கிறது. அவை சீர்மை வாயுக்களை விடக் குறைவாக இறுகும் தன்மை அடைகின்றன. அப்போது $Z > 1$ CO, CH_4, ஆகிய வாயுக்கள் உயர் அழுத்த நிலைகளில் சீர்மைத் தன்மையை விட்டு விலகிச் செல்கையில், NH_3 குறைந்த அழுத்த நிலையிலேயே சீர்மைத் தன்மையை விட்டு விலகுகிறது.

H_2, He ஆகிய வாயுக்களுக்கு எல்லா அழுத்த நிலைகளிலும் $Z > 1$. அதாவது 0°c வெப்பநிலையில் எல்லா அழுத்த நிலைகளிலும், சீர்மை வாயுக்களை விடக் குறைவாக இறுகுகின்றன. ஆனால், போதுமான அளவு குறைவான வெப்ப நிலைகளில், அதாவது, ஹைட்ரஜன் - 165°c வெப்பநிலைக்குக் கீழும், ஹீலியம் - 240°c வெப்பநிலைக்குக் கீழும் CO, CH_4, NH_3 போன்ற வாயுக்கள் 0°c வெப்பநிலையில் தரும் வளைகோடுகளைப் போன்ற வளைகோடுகளைத் தரும். அதே வேளையில், வெப்பநிலை போதுமான அளவு அதிகமாக இருந்தால், NH_3, CO, CH_4 ஆகிய வாயுக்கள் 0°c வெப்பநிலையில் H_2, He ஆகியவை தரும் வளைகோடுகளைப் போன்ற வளைகோடுகளைத் தருகின்றன.

வெப்பநிலையின் விளைவு



-70°c முதல் 50°c வரையில் வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் நைட்ரஜன் வாயுவின் இறுகுதிறன் காரணக்கூறு, அழுத்தத்திற்கெதிராக வரைபடம் வரையப்பட்டுள்ளது. வெப்பநிலை குறைவாக இருக்கும் பொழுது CO, CH_4 ஆகிய வாயுக்களுக்கானவை போலவே, முதலில் PV மதிப்பு குறைந்து, பின் அதிகரிக்கும் வளைகோடு கிடைக்கிறது. ஆனால் வெப்பநிலை உயரும் பொழுது, வளைகோட்டின் கீழ்நோக்கி வளையும் தன்மை குறைகிறது. 50°c வெப்பநிலையில், கிட்டத்தட்ட 0 முதல் 100 வ.ம. அழுத்தம் வரை வளைகோடு

கிடைமட்டமாக, அச்சிற்கு இணையாக உள்ளது. அதாவது, இவ் வெப்பநிலையில் குறிப்பிட்ட அழுத்த வரம்பிற்குள் நைட்ரஜன் சீர்மை வாயுவாகச் செயல்படுகிறது; அதன் இறுகுதிறன் காரணக்கூறின் மதிப்பு ஒன்றாகும்; இந்த வெப்பநிலையில் PVயின் மதிப்பு மாறாதிருப்பதால், பாயில் விதி பின்பற்றப்படுகிறது. எனவே இந்த வெப்பநிலை பாயில் வெப்பநிலை (Boyle Temperature) எனப்படும்.

பாயில் வெப்பநிலை என்பது, ஒரு கணிசமான அழுத்த விரிபரப்பிற்குள் இயல்பு வாயுவானது சீர்மை வாயு போல் செயல்படும் வெப்பநிலை என்று வரையறுக்கப்படும். இவ்வெப்பநிலைக்குக் கீழ், அழுத்தம் அதிகரிக்கும் போது, Zன் மதிப்பு குறைந்து சிறும நிலையை அடைந்து பின் தொடர்ச்சியாக உயரும். 50°c வெப்பநிலைக்கு மேல் Z - ன் மதிப்பு அழுத்த உயர்வுக்கு ஏற்பத் தொடர்ந்து உயரும்.

வெவ்வேறு வாயுக்கள் வெவ்வேறு பாயில் வெப்பநிலை மதிப்புகளை உடையன. ஹைட்ரஜனுடைய பாயில் வெப்பநிலை - 165°c ஹீலியத்தின் பாயில் வெப்பநிலை - 240°c ஆகும்.

2. சார்லஸ் – கேலூசாக் விதியிலிருந்து விலகல்

சார்லஸ் - கேலூசாக் விதிப்படி, எல்லா வாயுக்களுக்கும், அழுத்தச் சார்பின்றி, கனஅளவு விரிதல் குணகம் சமமாக இருக்க வேண்டும். (0°c வெப்பநிலையில் இருக்கும் கனஅளவில் 1/273 பங்கு). ஆனால் நடைமுறையில், குறைந்த அழுத்தங்களில் மட்டும் இது மெய்யாகும். அழுத்தம் அதிகரிக்கும்போது எல்லா வாயுக்களும், குறிப்பாக, எளிதாகத் திரவமாகக் கூடிய வாயுக்கள் இந்த விதியைப் பின்பற்றுவதில்லை.

3. அவோகாட்ரோ விதியிலிருந்து விலகல்

அவோகாட்ரோ விதிப்படி, திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையில் 1 மோல் வாயுவின் கன அளவு 22.4 விட்டராகும். ஆனால் நடைமுறையில் இம்மதிப்பினின்றும் விலக்கம் காணப்படுகிறது.

வாயு	NTP யின் 1 மோல் வாயுவின் கன அளவு
H_2	22.425
N_2	22.402
O_2	22.394
CO_2	22.264
NH_3	22.084
CH_3Cl	21.879

சீர்மைத் தன்மையிலிருந்து விலகுவதற்கான காரணங்கள்

இயல்பு வாயுக்கள் உயர் அழுத்தங்களிலும், தாழ்ந்த வெப்பநிலையிலும் சீர்மைத் தன்மையிலிருந்து விலகுவதற்கான காரணங்களாவன: வாயு விதிகளும், வாயுச் சமன்பாடும் வாயுவின் இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கையின் அடிப்படையில் வருவிக்கப்பட்டவை; வாயுவின் இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கையோ சில புனைவுக் கருத்துகளின் அடிப்படையில் உருவாக்கப்பட்டது. அழுத்தம் உயரும் போதும், வெப்பநிலை குறையும் போதும், அவற்றுள் இரண்டு கருத்துக்கள் குறையுடையனவாகின்றன.

i. வாயுவின் மொத்த கனஅளவுடன் ஒப்பிடும்போது ஒரு மூலக்கூறின் கனஅளவு புறக்கணிக்கத்தக்கது என்பது இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கை. இது குறைந்த அழுத்தங்களிலும் அதிக வெப்பநிலையிலும், மூலக்கூறுகளுக்கிடையே உள்ள இடைவெளி

பெரிதாக இருக்கும் போது மட்டும் பொருந்தும். அழுத்தத்தை அதிகரித்தால், வாயுவின் மொத்த கனஅளவு குறையும். வாயுவிற்கு இறுக்கப்படும் பண்பு உள்ளதே அன்றி, மூலக்கூறுகளுக்குக் கிடையாது. ஆகையால் மூலக்கூறின் கனஅளவு மாறாதிருக்கும். அந்நிலையில், மூலக்கூறின் கனஅளவு புறக்கணிக்கத்தக்கதாய் இருக்காது. இதே நிலை வெப்பநிலை குறையும் போதும் ஏற்படும்.

ii. மூலக்கூறுகளுக்கிடையே எந்த விதமான ஈர்ப்பு விசைகளோ விலக்கு விசைகளோ இல்லை என்பது இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கை. குறைந்த அழுத்தத்தில் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே இடைவெளி அதிகம். அதனால் பொருட்படுத்தக்கூடிய அளவில் கவர்ச்சி விசைகள் இருக்க இயலாது. ஆனால் அதிக அழுத்தத்தில் மூலக்கூறுகள் நெருங்கி வரும்பொழுது இதே நிலை தொடராது. இவற்றுக்கிடையே ஈர்ப்பு விசை செயல்படும். மேலும், வெப்பநிலை குறையும் போது அவற்றின் இயக்க ஆற்றல் குறைந்து, அதன் காரணமாகவும் கவர்ச்சி விசை செயல்படும். அதிக அழுத்தத்திலும் குறைந்த வெப்பநிலையிலும் வாயுக்கள் திரவமாக்கப்படுதல் இதற்குச் சான்றாகும்.

இயல்பு வாயுக்களின் நிலைச் சமன்பாடுகள் (Equations of State)

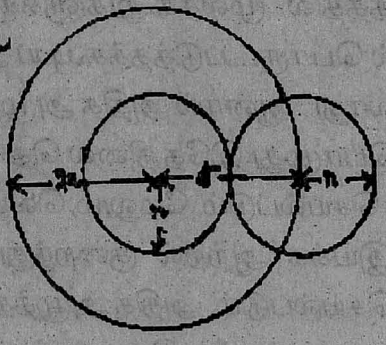
இயல்பு வாயுக்களின் அழுத்தம், கனஅளவு, வெப்பநிலை ஆகியவற்றுக்கிடையே உள்ள தொடர்புகளை விளக்கும் வகையில் பல சமன்பாடுகள் உருவாக்கப்பட்டுள்ளன. அவற்றுள் முதன்மையானது வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடாகும்.

வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு

உயர் அழுத்தங்களிலும் குறைந்த வெப்பநிலைகளிலும் PV = nRT என்ற வாயுச் சமன்பாடு இயல்பு வாயுக்களால் பின்பற்றப்படுவதில்லை. எனவே பரந்த அழுத்த, வெப்பநிலை

விரிபரப்பெல்லைக்குள் இயல்பு வாயுக்களும் பின்பற்றக்கூடிய சமன்பாடு ஒன்றைத் தோற்றுவிக்க, இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கையில் இரு திருத்தங்கள் செய்யப்பட்டுள்ளன. இவற்றின் மூலம் வாயு மூலக்கூறின் கன அளவையும், மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயான விசைகளையும் பொருட்படுத்தி, அவற்றின் மதிப்புகளும் சமன்பாட்டில் சேர்க்கப்படுகின்றன.

1. கன அளவில் திருத்தம்



உயர் அழுத்தங்களில் வாயுவின் மொத்த கன அளவே மிகச் சிறிதாகும் போது, மூலக்கூறின் கனஅளவு புறக்கணிக்கக் கூடியதல்ல. V எனும் கொள்ளளவுள்ள கலத்தில் 1 மோல் வாயு இருப்பதாகக் கொள்வோம். சிறியகோளவடிவுள்ள மூலக்கூறுகள் ஆக்கிரமிக்கும் கன அளவு v என்றிருந்தாலும், அவை இயக்கத்தில் உள்ள போது அவற்றின் செயல் விளைவான கன அளவு(effective volume) அதனினும் பெரிது. அதன் அளவு மெய்யான கனஅளவின் நான்கு மடங்காகும் (= 4 v). இவ்வாறு கணக்கிடப்பட்ட கனஅளவு தவிர்க்கப்பட்ட கன அளவு (excluded volume) எனப்படும்.

இதனை விளக்கும் பொருட்டு, σ என்ற விட்டமுள்ள இரு மூலக்கூறு உருண்டைகள் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றன. இவை ஊடுருவும் தன்மையற்றவை; எனவே σ என்ற தூரத்தை விட நெருக்கமாக இவை அணுக முடியாது. இந்த மூலக்கூறு இணையின் தவிர்க்கப்பட்ட கன அளவு, d என்ற ஆரமுடைய கோளமாகும். இந்த இணை மூலக்கூறுகளின் கன அளவு

$$V_{\text{இணை}} = \frac{4}{3}\pi d^3$$

$$= \frac{4}{3}\pi (2r)^3$$

$$= 8 \times \frac{4}{3}\pi r^3$$

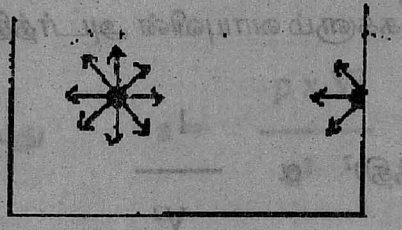
½ V இணை ஒரு மூலக்கூறுக்கான தவிர்க்கப்பட்ட கன அளவு =

$$= 4 \times \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$= 4\ V.$$

ஒரு மோல் வாயுவிலுள்ள N_A மூலக்கூறுகளின் செயல் விளைவான கன அளவு b என்று குறிக்கப்படுகிறது. இது சக பருமன் அல்லது இனமொத்த பருமன்(Co - volume) எனப்படும். எனவே கலனிலுள்ள ஒரு மோல் வாயுவின் மொத்த கன அளவு V யை விடக் குறைவாகும். இதன் மதிப்பு (V-b) க்குச் சமமாகும். எனவே திருத்தப்பட்ட கன அளவு அல்லது சீர்மைக் கன அளவு $V_i = (V-b)$. n மோல்களைக் கொண்ட வாயுவின் சீர்மைக் கன அளவு $V_i = (V - nb)$ ஆகும்.

அழுத்தத்திற்கான திருத்தம்



வாயு மூலக்கூறுகளிடையே ஈர்ப்பு விசைகள் நிலவுவதில்லை என்ற கருத்து தவறானது என்பதை, அழுத்தத்திற்குட்படுத்தப்பட்ட வாயுவை விரிவடையச் செய்தால்

அதன் வெப்பநிலை குறைவதன் மூலமும், வாயுக்களை அதிக அழுத்தத்திலும் குறைந்த வெப்பநிலையிலும் திரவமாக்க முடிதல் மூலமும் அறியலாம். ஒரு கலத்தின் மையத்தில் உள்ள ஒரு மூலக்கூறை, அதைச் சுற்றியுள்ள மூலக்கூறுகள் எல்லாத் திசைகளிலும் சம அளவில் ஈர்ப்பதால், ஈர்ப்பு விசைகள் ஒன்றை ஒன்று சமனம் செய்து விடுகின்றன. ஆனால் சுவரை ஒட்டியுள்ள இடத்திலுள்ள ஒரு மூலக்கூறை, உள்நோக்கி ஈர்க்கும் மூலக்கூறுகள் அதிகம். அழுத்தம் என்பது வாயு மூலக்கூறுகள், கலத்தின் சுவர்களில் மோதுவதால் ஏற்படுவது. சுவரில் மோதத் தயாராகும் ஒரு மூலக்கூறை, உட்புறத்திலுள்ள மூலக்கூறுகள், எதிர்த்திசையில் சமனம் செய்யப்படாத ஈர்ப்பு விசையுடன் உள்நோக்கி இழுப்பதால், அது சுவரில் தன்னிச்சையாக மோதக் கூடிய விசை குறைக்கப்படுகிறது. ஆகவே அம் மூலக்கூறு குறைந்த அழுத்தத்துடன் சுவரை அழுத்தும். இதுவே அளக்கப்பட்ட அழுத்தமாகும். மெய்யான அழுத்தம் இதை விட அதிகமானது. எனவே சீர்மை நிலை அழுத்தம் $P_i = P + p$; P - அளக்கப்பட்ட அழுத்தம் p - அழுத்தத்திருத்தம்.

அழுத்தத்திருத்தம் என்பது ஈர்ப்பு விசைகளைச் சார்ந்தது. ஈர்ப்பு விசைகள் இருவகை மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையைச் சார்ந்தது.

i. பரப்பிலுள்ள மூலக்கூறுகளை உட்புறம் நோக்கி ஈர்க்கும் உள்ளிருக்கும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை

ii. உள்ளிருக்கும் மூலக்கூறுகளால் உட்புறம் நோக்கி ஈர்க்கப்படும் பரப்பிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை.

இருவகை மூலக்கூறு எண்ணிக்கைகளும் வாயுவின் அடர்த்திக்கு நேர் விகிதத்தில் உள்ளன.

மொத்த ஈர்ப்பு விசை α (அடர்த்தி)^2 α $\frac{1}{V^2}$

எனவே அழுத்தத் திருத்தம் $p \propto \frac{1}{V^2}$

$$= \frac{a}{V^2}$$

a என்பது வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலி எனப்படும்.

எனவே சீர்மை நிலை அழுத்தம் $P_i = P + \frac{a}{V^2}$

கன அளவிற்கான திருத்தத்தையும், அழுத்தத்திற்கான திருத்தத்தையும் புகுத்தி வடிவமைக்கப்பட்ட புதிய சமன்பாடு:

$$(P + \frac{a}{V^2})\ (V - b) = RT.$$

இது ஒரு மோல் வாயுவுக்குரிய வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு.

n மோல்களைக் கொண்ட வாயுவுக்கு,

$$(P + \frac{n^2a}{V^2})\ (V - nb) = nRT.$$

வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகளின் அலகுகள்

அழுத்தத் திருத்தம் $p = \frac{an^2}{V^2}$

அல்லது $a = \frac{p \times V^2}{n^2} = \frac{\text{அழுத்தம் x (கன அளவு)}^2}{\text{(மோல் எண்ணிக்கை)}^2}$

P - வளி மண்டலம்

V - லிட்டர்

CGS அலகில் a - atm litre^2 mole^{-1}

SI முறையில் $P = Nm^{-2}$

$V = m^3$

$$\therefore \quad a = \frac{Nm^{-2} \times (m^3)^2}{(\text{மோல்})^2}$$

a யின் அலகு Nm^4 $mole^{-2}$

b கன அளவை மட்டுமே குறிக்கும். எனவே CGS முறையில் இதன் அலகு litres mol^{-1}; SI அலகில் m^3 mol^{-1}

வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகளின் உட்கருத்துகள்

சில வாயுக்களின் a, b மதிப்புகள் பட்டியலிடப்பட்டுள்ளன.

வாயு	a	b	வாயு	a	b
He	0.034	0.0236	N_2	1.38	3. 94
H_2	0.245	0.0267	CO_2	3.6	0. 043
O_2	1.32	3.12	HCl	3.8	0. 041
			NH_3	4.0	0. 036

1. நிரந்தர வாயுக்களெனக் கருதப்படும் He, H_2, O_2, N_2 ஆகியவற்றின் a மதிப்புகளை விட, எளிதில் திரவமாக்கப்படக்கூடிய CO_2, HCl, NH_3 போன்ற வாயுக்களின்

a மதிப்புகள் அதிகமாக உள்ளன. திரவமாகும் நாட்டம் அதிகரிக்கும் போது a யின் மதிப்பும் அதிகரிக்கிறது. மூலக்கூறு ஈர்ப்பு விசைகள் அதிகம் செயல்படக்கூடிய வாயுக்களே எளிதில் திரவமாகும். எனவே a யின் மதிப்பு மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நிலவும் ஈர்ப்பு விசைகளுக்கோர் அளவுகோலாகும்.

2. a, b ஆகிய மாறிலிகளின் மதிப்புகள் மூலக்கூறுகளின் உருவளவிற்கும் ஓர் அளவுகோலாகும். CCl_4 மூலக்கூறின் a மதிப்பு 20 . 3; CH_4 மூலக்கூறின் a மதிப்பு 2 . 25 மட்டுமே. பெரிய மூலக்கூறுகளில் எலெக்ட்ரான்கள் உறுதியாகப் பிணைக்கப்படாததால், அவை முனைவடையும். இவ்வாறு பெற்ற இரு முனையின் இடை விளைவுகளால் a மதிப்பு CCl_4 மூலக்கூறுக்கு அதிகமாக உள்ளது. சிறிய மூலக்கூறுகளில் எலெக்ட்ரான்கள் இறுக்கமாகப் பற்றிக் கொள்ளப்படும்.

3. வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகளான a, b ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் மாறக்கூடியவையேயாகும். வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டின்படி, நிலைமாறு கனஅளவின் மதிப்பு $V_c = 3b$ ஆகும். ஆனால் ஆய்வுகளில் இதன் மதிப்பு ஆர்கானுக்கு 1 . 41b ஆகும்.

வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டின் சிறப்புகள்

வெவ்வேறு அழுத்த, வெப்ப நிலைகளில் இயல்பு வாயுக்கள் சீர்மைத் தன்மையிலிருந்து விலகுவதை வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு விளக்குகின்றது.

1. குறைந்த அழுத்தங்களில்:

வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$

இதனை விரித்தால், $PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT$

இதனை மாற்றி எழுதினால், $PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$

குறைந்த அழுத்தத்தில் Pயின் மதிப்பு குறைவாகவும் Vயின் மதிப்பு அதிகமாகவும் உள்ளது. எனவே Pb, ab/V^2 ஆகிய அங்கங்கள் புறக்கணிக்கத் தக்க மதிப்புடையன. இவற்றை நீக்கிய பின்,

$$PV = RT - \frac{a}{V}$$

அதாவது, $PV < RT$. அழுத்தத்தை அதிகரித்தால், கனஅளவு குறையுமாதலால், a/Vயின் மதிப்பு அதிகரிக்கும். இதன் விளைவாக, PV யின் மதிப்பு குறைந்து கொண்டே வரும். PV - P வரைபடங்களில், CO, CH_4, NH_3 போன்ற வாயுக்களுக்கு வளைகோடு கீழ்நோக்கி இறங்குவதை இது விளக்குகிறது.

2. உயர் அழுத்தங்களில்:

வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டிலிருந்து,

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

உயர் அழுத்தங்களில், Vயின் மதிப்பு மிகச் சிறியதாக இருக்கும். எனவே Pbயைப் புறக்கணிக்க முடியாது. ஆனால் a/V ; ab/V^2 ஆகியவை கிட்டத்தட்ட சமமான மதிப்புடையவை; எனினும் எதிரெதிர்க் குறிகளை உடையவை. எனவே அவ்விரு அங்கங்களும் புறக்கணிக்கப்படும். ஆகவே, $PV = RT + Pb$.

அதாவது $PV > RT$.

எனவே அழுத்தம் அதிகரிக்கும் போது, PVயின் மதிப்பும் அதிகரிக்கும். PV - P வரைபடங்களில், வளைகோடு கீழ்நோக்கி

இறங்கி, ஒரு சிறும மதிப்பை அடைந்தபின், மேல்நோக்கி உயர்வதை இது விளக்குகிறது.

3. உயர் வெப்பநிலைகளில்:

ஒரு குறிப்பிட்ட அழுத்தத்தில், வெப்பநிலை அதிகமாக இருக்கும்போது, கனஅளவு மிகவும் அதிகமாக இருக்கும். அப்பொழுது $\frac{a}{V^2}$ யின் மதிப்பு மிகச் சிறிதாகும். மொத்த கனஅளவான Vயை ஒப்பிடும்பொழுது, bயின் மதிப்பு மிகச் சிறிதாகும். இரு அங்கங்களையும் தவிர்த்த சமன்பாடு PV = RT ஆகும். உயர் வெப்பநிலைகளில் வாயுவானது சீர்மைத் தன்மையை அடைவது இதனால் விளக்கப்படுகிறது.

4. மிகக் குறைந்த அழுத்தங்களில்

மிகக் குறைந்த அழுத்தங்களில், கனஅளவின் மதிப்பு மிக அதிகமாக இருக்கும். அவ்வமயம் $\frac{a}{V^2}$ யின் மதிப்பு மிகச் சிறிதாகும்; Vயை ஒப்பிடும்பொழுது bயின் மதிப்பும் மிகச் சிறியதாகும். இவற்றைத் தவிர்த்து சமன்பாடு சீர்மைவாயுச் சமன்பாடாகும். அதாவது PV = RT. மிகச் குறைந்த அழுத்தங்களிலும் வாயு சீர்மைத் தன்மை அடைவதை இது விளக்குகிறது.

5. ஹைட்ரஜன், ஹீலியம் ஆகியவற்றின் செயல்கள்

சாதாரண வெப்பநிலைகளில், PV - P வரைபடங்களில், அழுத்தம் அதிகரிக்கும்பொழுது PV யின் மதிப்பு தொடர்ச்சியாக உயர்வதைக் காணலாம். ஹைட்ரஜன், ஹீலியம் ஆகிய மூலக்கூறுகள் மிகச் சிறிய நிறையுடையவை; உருவளவில் மிகச் சிறியவை. அழுத்தம் அதிகமாக இருந்தாலும், அவற்றினிடையே ஈர்ப்பு விசைகள் மிகக் குறைவாக இருக்கும். எனவே ஈர்ப்பு விசைகளின் பொருட்டு வாயுச் சமன்பாட்டில் செய்யப்பட்ட

திருத்தக் கூறான $\frac{a}{V^2}$ தவிர்க்கப்படலாம். வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு, $PV = RT + Pb$ என்று ஆகும். அதாவது, சீர்மை வாயுவிற்கு உரிய PV மதிப்பை விட ஹைட்ரஜன், ஹீலியம் ஆகியவற்றின் PV மதிப்புகள் எப்போதும் உயர்வாக இருக்கும் என்பது புலனாகிறது.

வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டின் பயன்கள்

பாயில் வெப்பநிலையைக் கணக்கிடல்

PV - P வரைபடத்தில், சிறுமப்புள்ளி ஒரு சாய்மாலை வட்ட வடிவ வளைகோட்டில் (parabolic curve) அமைந்துள்ளது. வெப்பநிலை உயர்ந்தால், ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில், பூஜ்ய அழுத்தத்தில் சிறுமப்புள்ளி அமைகிறது. மேலும் வெப்பநிலை உயர்ந்தால், சாதாரண வெப்பநிலைகளில் ஹைட்ரஜனும் ஹீலியமும் செயல்படுவதைப் போலவே பிற வாயுக்களும், சிறுமப்புள்ளி இன்றி, மேல்நோக்கி உயரும் கோட்டைத் தருகின்றன.

$P \rightarrow O$ அழுத்த நிலையில், PVயின் மதிப்பு குறைந்த பட்சமாகும் வெப்பநிலை பாயில் வெப்பநிலையாகும். இதிலிருந்து பாயில் வெப்ப நிலையின் மதிப்பை வருவிக்கலாம்.

வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டின்படி, 1 மோல் வாயுவிற்கு,

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT$$

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2} \quad \ldots ①$$

சமன்பாடு ① × V,

$$PV = RT\left(\frac{V}{V-b}\right) - \frac{a}{V}$$

$$= RT\left(\frac{1}{V-b} \cdot V\right) - \frac{a}{V} \quad \ldots \text{②}$$

மாறா வெப்பநிலையில், ② சமன்பாட்டை அழுத்தத்திற்கேற்ப வகைப்படுத்தினால்,

$$\left(\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right)_T = RT\left[\frac{1}{V-b}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V_T\frac{-1}{(V-b)^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)\right] + \frac{a}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$= RT\left(\frac{1}{V-b} - \frac{V}{(V-b)^2}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{a}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$= \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{RTV}{(V-b)^2} + \frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

PV - P வரைபடத்தில் சிறும நிலை எய்தப்படும் நன்னிலை

$$\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T = 0$$

$$\therefore \quad \frac{RT}{V-b} - \frac{RTV}{(V-b)^2} + \frac{a}{V^2} = 0$$

$$RT\left(\frac{1}{V-b} - \frac{V}{(V-b)^2}\right) = -\frac{a}{V^2}$$

$$RT\left(\frac{V-b-V}{(V-b)^2}\right) = -\frac{-a}{V^2}$$

$$RT\left(\frac{-b}{(V-b)^2}\right) = -\frac{a}{V^2}$$

$$RT = \frac{a}{b}\left(\frac{V-b}{V}\right)^2$$

Pயின் மதிப்பு O எனில் Vயின் மதிப்பு எல்லையற்றது (∞)

எனவே, $$RT_B = \frac{a}{b}$$

அல்லது $$T_B = \frac{a}{Rb}$$

இந்த வாய்பாட்டின் மூலம் கணக்கிடப்பட்ட T_B மதிப்புகள், ஆய்வுகளின் மூலம் பெறப்பட்ட T_B மதிப்புகளுடன் பெரிதும் ஒத்திருந்தன. மேலும், பாயில் வெப்பநிலையில் வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு என்பது சீர்மை வாயுச் சமன்பாடாகச் சுருங்கும்.

வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$$PV = RT - \frac{a}{V} + bP + \frac{ab}{V^2}$$

a, b மதிப்புகள் சிறியன. அழுத்தம் மிக அதிகமாகவும் கனஅளவு மிகக் குறைவாகவும் இல்லாதாயின், $\frac{ab}{V^2}$ புறக்கணிக்கத்தக்கது.

a/V என்ற அங்கத்தில், V = RT/P என்ற மதிப்பை பதிலீடு செய்யலாம். இவற்றால், சமன்பாட்டை

$$PV = RT - \frac{aP}{RT} + bP$$ என்று எழுதலாம்.

$$PV = RT + P\left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

பாயில் வெப்பநிலையில், $T = T_B = \frac{a}{Rb}$

இம்மதிப்பைப் பதிலீடு செய்தால்,

$$PV = RT_B$$

மூலக்கூறு விட்டத்தைக் கணக்கிடல்

b என்பது தவிர்க்கப்பட்ட கன அளவு எனப்படும். இதன் மதிப்பு வாயு மூலக்கூறின் உண்மையான கன அளவின் நான்கு மடங்காகும் என முன்னரே கூறப்பட்டது. அதாவது,

$b = 4v$ (ஒரு மூலக்கூறுக்கு)

n மூலக்கூறுகளுக்கு $b = 4nv$

b யின் மதிப்பினின்றும் v யின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். மூலக்கூறுகள் கோள வடிவுடையன என்ற கருத்தின் அடிப்படையில், மூலக்கூறு விட்டம் கணக்கிடப்படும்.

வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டின் குறைகள்

1. மிகப் பரந்த அழுத்த, வெப்பநிலை விரி பரப்பிற்குள் வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு மிகவும் துல்லியமாக இருந்தபோதிலும், எல்லா அழுத்த, வெப்ப நிலைகளிலும் அது துல்லியமானது என்று கூறவியலாது. a, b ஆகிய வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகளின் மதிப்புகள் வெப்பநிலைக்கேற்ப மாறுகின்றன.

2. வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டின்படி, நிலைமாறு நிலைக் குணகம் RT_c / P_cV_c யின் மதிப்பு எல்லா வாயுக்களுக்கும் 2.67 என்றிருத்தல் வேண்டும். ஆனால் ஆய்வுகளில் கண்டறிந்தபடி, ஹைட்ரஜனுக்கு அதன் மதிப்பு 3 . 03 ஆகும்.

இவ்வாறாக, மிக அதிக அழுத்தங்களிலும், மிகக் குறைந்த வெப்பநிலைகளிலும், வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு பயனற்றதாகிறது.

பிற சமன்பாடுகள்

1. டயெட்டெரிசி (Dieterici) சமன்பாடு

$$Pe^{a/RTV}(V - b) = RT$$

e - இயற்கை மடக்கை.

ஈர்ப்பு விசைகளால் அழுத்தத்தின் மீதேற்படும் விளைவைக் கருத்தில் கொண்டு $e^{a/RTV}$ எனும் அங்கம் சமன்பாட்டில் சேர்க்கப்பட்டுள்ளது. மிக உயர்ந்த அழுத்தநிலைகளில், வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டிலிருந்து வேறுபட்டு, இது ஆய்வு மதிப்புகளுடன் ஒத்திருக்கின்றது.

2. பெர்த்தலாட் சமன்பாடு (Berthelot equation)

$$\left\{P + \frac{a}{TV^2}\right\} (V - b) = RT$$

வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டிலுள்ள a/V^2 என்ற அங்கத்திற்குப் பதிலாக a/TV^2 சேர்க்கப்பட்டுள்ளது. வாயுக்களின் மூலக்கூறு நிறையைக் கணக்கிட, வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டை விட இந்தச் சமன்பாடு உகந்ததாகும்.

3. கிளாஸியஸ் சமன்பாடு (Clausius equation)

$$\left(P + \frac{a}{T(V + c)^2}\right) (V - b) = RT$$

வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலியான 'a' யின் மதிப்பு வெப்பநிலைக்கேற்ப மாறுவதால், அதில் திருத்தம்

செய்யப்பட்டுள்ளது. c என்பது புதிய மாறிலி. இச்சமன்பாடு எல்லா வாயுக்களுக்கும் பொருந்தவில்லை.

4. கேமர்லிங் - ஓண் சமன்பாடு (Kammerling - Onne's equation)

$$PV = A + BP + CP^2 + DP^3 + \ldots\ldots$$

A, B, C, D ஆகியவை Virial Coefficients எனப்படும்.

(i) வெவ்வேறு வாயுக்களுக்கு 'விரியல் குணகங்கள்' (Virial Coefficients) வெவ்வேறானவை.

(ii) மிகக் குறைந்த அழுத்தங்களில், முதல் 'விரியல் குணகம்' (Virial Coefficients) மட்டுமே பொருட்படுத்தக் கூடியதாகும். அவ்வமயம் அதன் மதிப்பு A = RT.

(iii) ஆனால் உயர் அழுத்தங்களில், பிற 'விரியல் குணகங்கள்' (Virial Coefficients) மதிப்புகளும் இன்றியமையாதன.

(iv) ஒரு குறிப்பிட்ட வாயுவிற்கு மாறா வெப்பநிலையில், A, B, C ஆகிய மதிப்புகள் மாறிலிகளாகும். ஆனால் வெப்பநிலைக்கேற்ப அவற்றின் மதிப்புகளும் மாறக் கூடியன. A எப்பொழுதும் நேர்க்குறியுடையது; அதன் மதிப்பு வெப்பநிலை உயர்ந்தால், அதிகரிக்கும். ஆனால் B குறைந்த வெப்பநிலைகளில் எதிர்க்குறியுடையது. வெப்பநிலை உயரும் போது, அதன் மதிப்பும் அதிகரித்து, பூஜ்யமாகி, பின் நேர்க்குறி மதிப்புடன் அதிகரிக்கும். B = 0 என்ற மதிப்பு எய்தப்படும் வெப்பநிலையே பாயில் வெப்பநிலையாகும். இந்த வெப்பநிலையில், பரந்த அழுத்த விரிபரப்பினுள், பாயில் விதி பின்பற்றப்படும்.

இறுகுதிறன் காரணக்கூறை 1/V - ன் வர்க்க மதிப்புகளின் தொடர்களுடன் சம்பந்தப்படுத்தி, ஓண் சமன்பாடு வேறுவடிவில் தரப்பட்டது.

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \ldots$$

$$PV = RT \left[1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \ldots\right]$$

B, C ஆகியவை வெப்பநிலையைச் சார்ந்துள்ளன.

5. ராட்லிச் – க்வாங் சமன்பாடு (Radlich - Kwong equation)

$$\left[P + \frac{a}{V(V+b)T^{1/2}}\right](V-b) = RT$$

இச்சமன்பாட்டில் a வெப்பநிலைச் சார்புடையது. இதன் எளிய மற்றும் துல்லிய தன்மையினால் P - V - T செயற்பாடுகளை விளக்க இது பயன்படுத்தப்படுகிறது.

எல்லா நிலைச் சமன்பாடுகளையும் நோக்குங்கால், ஒவ்வொன்றிலும் எத்தனை அளவுருக்கள் பயன்படுத்தப் பட்டிருப்பினும், அவையனைத்தும் குறைந்த அழுத்த நிலையில் சீர்மை வாயுச் சமன்பாடாகச் சுருங்குவதைக் காணலாம். எனவே, எல்லாச் சமன்பாடுகளுக்கும் பொதுவாக

$$\text{வரம்பு}_{P \to O} \left(\frac{PV}{RT}\right) = 1$$

வாண்டர் வால்ஸ் விசைகள்

மூலக்கூறுகளிடையே நிலவும் விசைகள் வாண்டர் வால்ஸ் விசைகள் எனப்படும். இவை ஈர்ப்பு விசைகளாகவும் இருக்கலாம்;

விலக்கு விசைகளாகவும் இருக்கலாம். வாண்டர் வால்ஸ் விசைளின் தன்மைகளாவன:

(i) வாண்டர் வால்ஸ் விசைகள் நிலைமின் தன்மையுடையன. பிணைப்பு விசைகளுடன் ஒப்பிடும்போது இவை வலுவற்றவை.

(ii) தனிமங்களின் அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகளிடையே இருப்பதை விட, சேர்ம மூலக்கூறுகளிடையே வாண்டர் வால்ஸ் விசைகள் அதிகமாக இருக்கும்.

(iii) இயங்குநிலையில் வாயு மூலக்கூறுகள் உள்ள போது, அவற்றிடையே பெரும் இடைவெளி உள்ளதால் வாண்டர் வால்ஸ் விசைகள் அவற்றிடையே அமைந்திருக்காது.

மூன்று வகையான வாண்டர் வால்ஸ் விசைகள் உள்ளன:

(i) இருமுனை – இருமுனை இடைவினைகள்: HF போன்ற வேற்றணு மூலக்கூறுகளில், ஒன்றை விட மற்றோர் அணு அதிக எலக்ட்ரான் கவர் தன்மை பெற்றிருக்கும். இதன் விளைவாக மூலக்கூறில் இருமுனை தோன்றும். இவ்வாறு முனைவடைந்த மூலக்கூறுகள் நிரந்தர இருமுனை திருப்புத் திறன் பெற்றிருக்கும். மூலக்கூறுகளின் முனையில் ஒதுங்கிய மின்னேற்றங்களிடையே எழும் ஈர்ப்பு விசைகளால், மூலக்கூறுகள், எதிரெதிர் மின்னேற்றம் கொண்ட முனைகள் ஒன்றையொன்று நோக்கியிருக்கும்படியாகத் தம்மை நெறிப்படுத்திக் கொள்ளும். ஏறத்தாழ சமமான மூலக்கூறு நிறைகளை உடைய மூலக்கூறுகளுள் முனைவடையாத மூலக்கூறுகளை விட முனைவடைந்த மூலக்கூறுகள் அதிகமான கொதிநிலைகளையும் உருகுநிலைகளையும் உடையன. எடுத்துக்காட்டாக, முனைவடைந்த மூலக்கூறான நைட்ரிக் ஆக்ஸைடின் கொதிநிலை (-151°c). முனைவடையாத N_2 மூலக்கூறின் கொதிநிலை (-196°c); O_2 மூலக்கூறின் கொதிநிலை (-183°C).

(ii) இருமுனை – தூண்டப்பட்ட இருமுனை இடைவினை: நிரந்தர இருமுனை திருப்புத் திறனைப் பெறாத மூலக்கூறுகளில், அண்மையிலுள்ள முனைவடைந்த மூலக்கூறுகளால் இருமுனை தூண்டப்படும். முனைவடைந்த மூலக்கூறிலுள்ள நேர்மின் முனையை நோக்கி, முனைவடையாத மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரான் மேகம் ஈர்க்கப்படும். இரு மூலக்கூறுகளுக்குமிடையே நிலவும் விசை டிபை விசை (Debye Force) எனப்படும்.

(iii) உடனடி இருமுனை – தூண்டப்பட்ட இருமுனை இடைவினை: முனைவடையாத மூலக்கூறுகளை உடைய O_2, N_2, F_2 ஆகிய வாயுக்களைத் திரவமாக்க முடியும். இவற்றின் கொதி நிலைகளும் குறைந்த மதிப்புடையவை. இச்செயலை விளக்கும் பொருட்டு, ஃப்ரிட்ஸ் லாண்டன் என்பவர் மூன்றாவது வகையான வாண்டர் வால்ஸ் விசையை விளக்கினார். லாண்டன் விசைகள் (London forces) அல்லது சிதறல் விசைகள் எனப்படும். இவை முதலிரண்டு விசைகளை விட வலுக்குறைந்தவை. அலை இயக்கக் கொள்கையின் மூலம் லாண்டன் இவற்றை விளக்கினார். இதன்படி, மையக் கருவைச் சுற்றி எலெக்ட்ரான்கள் இயங்கியவாறே உள்ளன. அவ்வமயம், மூலக்கூறின் ஒரு குறிப்பிட்ட இடத்தில் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி அதிகபட்சமாகலாம். அப்போது தாற்காலிக இருமுனை தோற்றுவிக்கப்படும். தாற்காலிக இருமுனை அடைந்த மூலக்கூறு, தனக்கு அண்மையில் உள்ள மூலக்கூறில் இருமுனையைத் தூண்டி, இடைவினை நிகழச் செய்யும்.

வாண்டர் வால்ஸ் விசையைப் பாதிக்கும் பண்புகள்

1. மூலக்கூறிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை அதிகரித்தால் வாண்டர் வால்ஸ் விசையும் அதிகரிக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, ப்ளூரினிலிருந்து அயோடினுக்குப் படிப்படியாக நகரும் பொழுது, கொதிநிலை படிப்படியாக அதிகரிக்கிறது. அதேபோல், ஹீலியத்திலிருந்து ரேடான் வரையிலான மந்த வாயுக்களின் கொதிநிலையும் அதிகரிக்கிறது.

2. அதிக மூலக்கூறு நிறை கொண்ட பெரிய மூலக்கூறாக இருப்பின், மூலக்கூறுகளுக்கிடையே வாண்டர் வால்ஸ் விசை அதிகமாக இருக்கும். ஈத்தேனின் கொதிநிலை 185 K ஆகும். மீத்தேனின் கொதிநிலை 112 K மட்டுமே. ஒரே மாதிரியான உள்ளமைப்புகளை உடைய CH_4, SiH_4, GeH_4 ஆகியவற்றுள், எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கைக்கு ஏற்பவும், மூலக்கூறின் அளவிற்கேற்பவும் கொதிநிலை அதிகரிக்கும்.

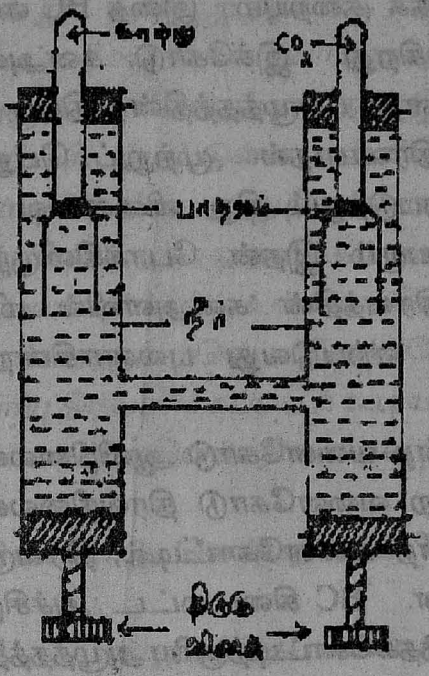
	CH_4	SiH_4	GeH_4
எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கை	10	18	36
கொதிநிலை	112 K	161 K	183 K

நிலைமாறு நிகழ்ச்சிகள் (Critical Phenomenon)

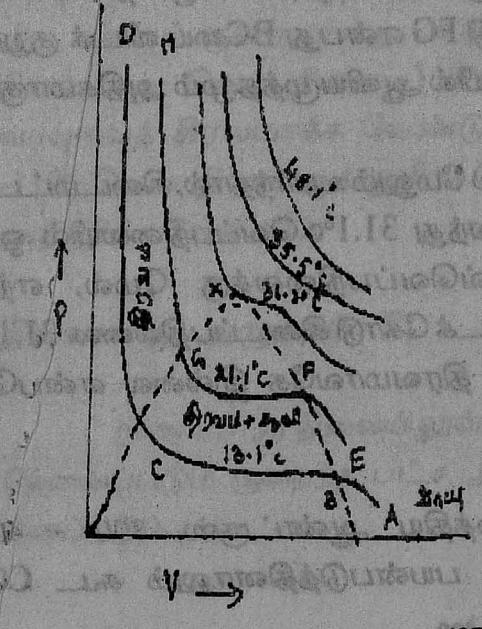
ஒரு வாயு திரவமாகும் நிலையை அணுகும்போது சீர்மைத் தன்மையிலிருந்து அதிகமாக விலகுகிறது. எனவே சீர்மை நிலையிலிருந்து விலகும் தன்மை, ஒரு வாயுவைத் திரவமாக்கும் செயலுடன் தொடர்பு கொண்டுள்ளது. எனவே வாயுவைத் திரவமாக்கத் தேவைப்படும் நன்னிலைகள் யாவை என்று கண்டுணரும் பொருட்டு, ஆன்ட்ரூ என்பவர் கார்பன் டை யாக்சைடின் கனஅளவின் மீது அழுத்த மாற்றமும் வெப்பநிலை மாற்றமும் ஏற்படுத்தும் விளைவுகளை ஆராய்ந்தார்.

ஆண்ட்ரூஸ் சோதனை

இந்த ஆய்விற்குப் பயன்படுத்தும் கருவியில் இரண்டு ஒத்த நுண்துளைக் குழாய்கள் உள்ளன. ஒரு குழாயில் பகுதியளவாக கார்பன் டை யாக்ஸைடு நிரப்பப்பட்டு, பாதரசக் குளிகையால் அடைக்கப்படுகிறது. மற்றொன்று காற்றால் நிரப்பப்பட்டு பாதரசத்தால் அடைக்கப்படுகிறது. இவையிரண்டும் கனத்த சுவர்களை உடைய கண்ணாடிக் குழாயின் முனையில் பொருத்தப்பட்டு, நீரால் நிரப்பப்பட்ட உலோகக் குழாய்களினுள்



அமிழ்த்தப்படுகின்றன. உலோகக் குழாய்களின் அடிப்புறத்தில் திருகு விசைகள் உள்ளன இவற்றைத் திருகுவதன் மூலம் நீரின் மேல் அழுத்தம் ஏற்படுத்தப்பட்டு அது நுண் துளைக் குழாயிலிருக்கும் வாயுவிற்கும் செலுத்தப் படுகிறது. 400 வளி மண்டலம் அளவிலான அழுத்தங்களைக் கூட ஏற்படுத்த முடியும். இரு உலோகக் குழாய்களும் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. வாயுவின் மீது செலுத்தப் படும் அழுத்தங்களின் மதிப்பிற்கெதிராக, கன அளவுகள் வரைபடமாக வரையப்படுகின்றன. இவை கார்பன் டையாக்சைடு வாயுவின் சமவெப்பநிலைக் கோடுகள் எனப்படும்.



i. 13.1°c - குறைந்த அழுத்தங்களில், CO_2 முழுமையாக வாயு நிலையில் உள்ளது. இதை AB என்ற வளைகோட்டுப் பகுதி குறிக்கிறது. அழுத்தம் அதிகமாக ஆக, கன அளவு குறையும். (AB வழியாக). B என்ற இடத்தில் திரவமாதல் ஆரம்பிக்கும் வாயுநிலையிலிருக்கும் CO_2. அதிக அடர்த்தி கொண்ட

திரவமாக மாறும் போது அதன் கனஅளவானது அழுத்த மாற்றமில்லாமலேயே வேகமாகக் குறையும். இதை BC என்ற கிடை மட்டக் கோடு காட்டுகிறது. இக்கோடு, கனஅளவு அச்சிற்கு இணைகோடாக உள்ளது. (அழுத்தத்தின் மதிப்பு 49.8 வ. ம.). C என்ற இடத்தில் திரவமாதல் முற்றுப் பெறும். திரவத்தின் மீது அழுத்தம் ஏற்படுத்தும் சிறு விளைவை CD காட்டுகிறது. செங்குத்தாக உயரும் இதன் போக்கிலிருந்து, அழுத்தத்தை அதிகரிப்பதால் திரவத்தின் கனஅளவில் மிகச் சிறிய மாற்றம் மட்டுமே ஏற்படுவது புலனாகின்றது.

சுருங்கக் கூறின், AB என்ற வளைகோடு ஆவிநிலையை மட்டும் குறிக்கிறது; CD என்ற வளைகோடு திரவநிலையை மட்டும் குறிக்கின்றது. BC என்ற வளைகோட்டில், திரவமும் ஆவியும் சமநிலையில் உள்ளன. BC கிடைமட்ட அச்சிற்கு இணைகோடாக இருப்பதால், அந்தக் கோட்டிற்குரிய அழுத்தத்தில் மட்டுமே இச்சமநிலை நிலவும். இந்த அழுத்தம் ஆவியழுத்தம் எனப்படும்.

ii. 21.1°c : EFGH என்ற சமவெப்பநிலைக் கோடு ABCD வளைகோட்டை ஒத்திருப்பினும், வாயு திரவமாகும் நிலையைக் குறிக்கும் கிடைமட்டக் கோடு FG என்பது BCயை விடக் குறுகி உள்ளது. இந்த வெப்ப நிலையில் ஆவியழுத்தமும் அதிகமாகும்.

iii. 31.1°c : வெப்பநிலை மேலும் உயர்ந்தால், கிடைமட்டக் கோடு குறுகிக் கொண்டே வந்து 31.1°c வெப்பநிலையில் ஒரு புள்ளியாகிவிடுகிறது. இவ்வெப்பநிலைக்கு மேல், எந்த வெப்பநிலையிலும் கிடைமட்டக் கோடு கிடைப்பதில்லை. 31.1°c வெப்பநிலைக்கு மேல் வாயு திரவமாவதே இல்லை என்பதே இதன் பொருள்.

இந்த ஆய்வை நிகழ்த்திய ஆண்ட்ரூஸ், 300 - 400 வளிமண்டல அழுத்தத்தைப் பயன்படுத்தினாலும் கூட CO_2

வாயுவை 31.1°c வெப்பநிலைக்கு மேல் திரவமாக்க முடியாது என்று கண்டறிந்தார். ஆனால் இதற்குக் குறைவான வெப்பநிலைகளில், வாயுவைத் திரவமாக்க, 75 வளிமண்டல அழுத்தமே போதுமானதாக இருந்தது. வரைபடத்தில் X என்று குறிப்பிடப்பட்டுள்ள புள்ளியானது கார்பன் டை யாக்ஸைடு வாயுவின் நிலைமாறு நிலையைக் குறிக்கும். இந்நிலையில் திரவமும் ஆவியும் தத்தமது தனித்தன்மைகளை இழக்கின்றன. நிலைமாறு நிலைப்புள்ளியை உள்ளடக்கிய சமவெப்பநிலைக்கோடு என்பது நிலைமாறு சமவெப்பநிலைக்கோடு (Critical isotherm) எனப்படும். வாயு திரவமாக்கப்படக் கூடிய அதிக பட்ச வெப்பநிலையானது நிலைமாறு வெப்பநிலை எனப்படும்.

நிலைமாறு வெப்பநிலை: T_c

அழுத்தத்தைப் பயன்படுத்தி ஒரு வாயுவைத் திரவமாக்கும் பொருட்டு, அதனைக் குளிர வைக்க வேண்டிய வெப்பநிலை நிலைமாறு வெப்பநிலை எனப்படும். இந்த வெப்பநிலையை விட அதிக வெப்பநிலைகளில் எவ்வளவு உயர் அழுத்தத்தைப் பயன்படுத்தினாலும், வாயுவைத் திரவமாக்க முடியாது. நிரந்தர வாயுக்களின் நிலைமாறு வெப்பநிலை, சாதாரண வெப்பநிலையை விட மிகவும் குறைவானது. எடுத்துக்காட்டாக, ஆக்ஸிஜனின் நிலைமாறு வெப்பநிலை -119°c ஆகும். எனவே ஆக்ஸிஜன் வாயுவைத் திரவமாக்க வேண்டுமாயின், அதனைக் குறைந்தது -119°c வெப்பநிலைக்குக் குளிரச் செய்து அதன் பின் அழுத்தத்தை அதிகரிக்க வேண்டும்.

நிலைமாறு அழுத்தம்: P_c

நிலைமாறு நிலையிலுள்ள ஒரு வாயுவைத் திரவமாக்கத் தேவைப்படும் குறைந்த பட்ச அழுத்தம் நிலைமாறு அழுத்தம் எனப்படும்.

நிலைமாறு கனஅளவு: V_c

நிலைமாறு வெப்பநிலையிலும், நிலைமாறு அழுத்தத்திலும் ஒரு மோல் அளவான வாயு கொண்டிருக்கும் கனஅளவிற்கு நிலைமாறு கனஅளவு என்று பெயர்.

சில வாயுக்களின் நிலைமாறு மாறிலிகளின் மதிப்புகள் பட்டியலிடப்பட்டுள்ளன.

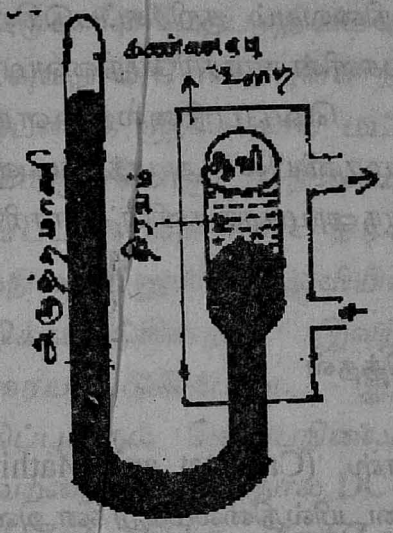
வாயு	நிலைமாறு வெப்பநிலை T_c °c	நிலைமாறு அழுத்தம் P_c atm	நிலைமாறு கனஅளவு V_c ccs
ஹீலியம்	-267.8 °c	2.2	61.5
ஹைட்ரஜன்	-239.8 °c	12.8	69.6
ஆக்ஸிஜன்	-119 °c	49.7	74.4
கார்பன்டை யாக்சைடு	31.1 °c	72.8	94.0
நீராவி	374 °c	218.5	55.5

ஆண்ட்ரூஸின் ஆய்வு மூலம் வாயுவைத் திரவமாக்கத் தேவைப்படும் நன்னிலைகள் அறியப்படுகின்றன. அவையாவன:

i. திரவமாக்கப்படும் வெப்பநிலை, நிலைமாறு வெப்பநிலை அல்லது அதற்குக் குறைவானதொரு வெப்பநிலையாக இருக்க வேண்டும்.

ii. வாயு, நிலைமாறு வெப்பநிலையில் இருந்தால், நிலைமாறு அழுத்தத்திற்கொப்பான அழுத்தமும், அதைவிடக் குறைந்த வெப்பநிலையில் இருந்தால், அதற்கேற்ற அழுத்தமும் பயன்படுத்தப்பட வேண்டும்.

நிலைமாறு வெப்பநிலையையும் நிலைமாறு அழுத்தத்தையும் நிர்ணயித்தல்



சாதாரண வெப்பநிலைகளில், திரவ நிலையில் இருக்கும் பொருட்களின் நிலைமாறு வெப்பநிலையையும் நிலைமாறு அழுத்தத்தையும் ஒரே ஆய்வின் மூலம் அளந்தறியக் கூடிய ஒரு கருவியை கெய்க்னார்டு தெலா தூர் (Caignard de la tour) என்பவர் வடிவமைத்தார். ஈதர், கார்பன் டை சல்பைடு போன்ற திரவங்களை ஒரு மூடிய இடப்பரப்பில் சூடுபடுத்தினால், ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், திரவத்தையும் அதன் ஆவியையும் பிரிக்கக்கூடிய வரம்பு மறைந்து விடுகிறது. மீண்டும் அதே வெப்ப நிலைக்குக் குளிர்வித்தால், வரம்பு மீண்டும் தோன்றும் என்ற அடிப்படையில், நிலைமாறு மாறிலிகளான T_c , P_c ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன.

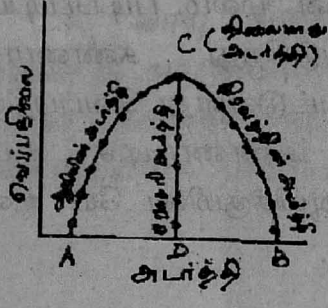
ஆய்வுக்குரிய திரவம் ஒரு கண்ணாடிக் குமிழில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. இது ஒரு கண்ணாடி உறையில் இடப்பட்டுள்ளது. வெப்பச் சீர்நிலையிலிருக்கும் ஏதேனும் ஒரு திரவத்தை உறையினுள் செலுத்துவதன் மூலம், படிப்படியாக வெப்பநிலை மாற்றம் ஏற்படுத்தப்படுகிறது. கண்ணாடிக் குமிழுடன் அழுத்தமானி இணைக்கப்பட்டுள்ளது. வெப்பநிலை முதலில் குறைக்கப்படுகிறது. கண்ணாடிக் குமிழ் குளிர்விக்கப்பட்டு, திரவத்திற்கும் ஆவிக்குமிடையே உள்ள

எல்லைக்கோடு தெளிவாகத் தெரிகிறது. பின், மெல்ல மெல்ல வெப்பநிலை உயர்த்தப்படுகிறது. திரவத்திற்கும் ஆவிக்குமிடையே உள்ள எல்லைக்கோடு மறையும்போது அந்த வெப்பநிலை குறிக்கப்படுகிறது. மீண்டும் கண்ணாடி உறை மெல்லக் குளிர்விக்கப்படுகிறது. ஆவி குளிர்ந்து சுருங்கும்போது பனி மூட்டம் ஏற்படும். இந்த வெப்பநிலையும் குறிக்கப்படுகிறது. குறிக்கப்பட்டுள்ள இரு வெப்பநிலைகளின் சராசரியே நிலைமாறு வெப்பநிலையாகும். இரு வெப்பநிலைகளையும் கண்காணிக்கும்போது, அழுத்தமானியில் அழுத்தங்களும் கண்காணிக்கப்படுகின்றன. இந்த இரு அழுத்தங்களின் சராசரியே நிலைமாறு அழுத்தமாகும்.

நிலைமாறு கனஅளவை நிர்ணயித்தல்

கேய்லெட்டெட், மத்தியாஸ் (Cailettet and Mathias) ஆகியோர் வகுத்த விதியின் அடிப்படையில் நிலைமாறு கனஅளவு நிர்ணயிக்கப்படும். திரவ நிலையிலுள்ள ஒரு பொருளின் அடர்த்தி, அதே வெப்பநிலையில் அளக்கப்பட்ட அப்பொருளின் பூரிதமடைந்த ஆவியின் அடர்த்தி ஆகியவற்றின் சராசரி மதிப்பு வெப்பநிலையின் நீட்டலளவைச் சார்புடையதாகும். இவ்விதி நேர்கோட்டு விட்ட விதி (Law of rectilinear diameter) எனப்படும்.

வெப்பநிலைக்கு எதிராக, திரவ நிலையில் உள்ள பொருளின் அடர்த்தி வரைபடமாக வரையப்பட்டால், BC என்ற வளைகோடு கிடைக்கும். அதே வெப்பநிலைகளில் அளக்கப்பட்ட, திரவத்துடன் சமநிலையில் உள்ள பூரிதமடைந்த ஆவியின் அடர்த்தி வெப்பநிலைக்கெதிராக வரைபடம் வரையப்படும்போது AC என்ற வளைகோடு கிடைக்கும். இரு வளைகோடுகளும் C என்ற புள்ளியில் இணையும். இந்தப் புள்ளிக்குரிய வெப்பநிலை நிலைமாறு வெப்பநிலையாகும் இந்த வெப்ப நிலையில் திரவமும்



ஆவியும் இனம்பிரித்துக் காணவியலா நிலையில் உள்ளன. இந்த வெப்பநிலைக்குரிய அடர்த்தியானது நிலைமாறு அடர்த்தி எனப்படும்.

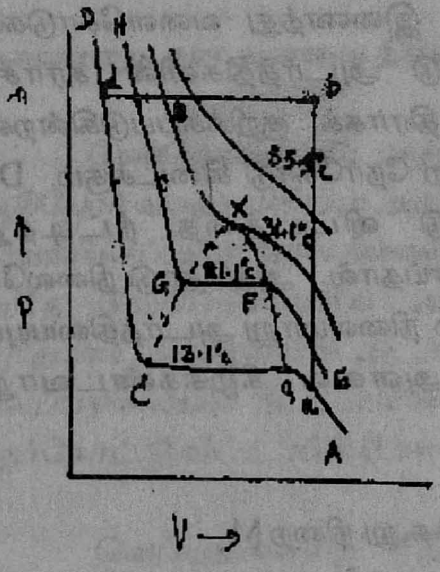
நடைமுறையில் உயர் வெப்பநிலைகளில் வளை கோடுகளின் மேற்பகுதியை வரைவதில் நிச்சயமற்ற சூழ்நிலைகள் நிலவுவதால் C என்ற புள்ளி நிலைமாறு மாறிலிகளின் அணுக்கள் மதிப்பைக் குறிப்பதாய் மட்டுமே அமையும். இக்குறையைத் தவிர்க்கும் பொருட்டு, நிலைமாறு வெப்பநிலையை விடக் குறைந்த வெப்பநிலைகளில் திரவத்தின் மற்றும் அதனுடன் சமநிலையிலுள்ள ஆவியின் அடர்த்திகள் வரைபடத்தில் குறிக்கப்படுகின்றன. இவற்றை இணைத்து வளைகோடுகள் வரையப்படுகின்றன. இரண்டு அடர்த்திகளின் சராசரி மதிப்புகளும் வெப்பநிலைக்கெதிராகக் குறிக்கப்படுகின்றன. இவற்றை இணைத்தால் DC என்ற நேர்கோடு கிடைக்கும். DC என்னும் இந்த நேர்கோட்டு விட்டத்தை நீட்டித்து வளைகோடுகளைத் தொடச் செய்தால், அத்தொடு நிலையே C நிலைமாறு வெப்பநிலையையும் நிலைமாறு அடர்த்தியையும் குறிக்கும். நிலைமாறு கன அளவை கீழ்க்கண்டவாறு கணக்கிடலாம்.

$$V_c = \frac{\text{பொருளின் மூலக்கூறு நிறை } M}{\text{நிலைமாறு அடர்த்தி } D_c}$$

நிலைத் தொடர்ச்சி (Continuity of states)

கார்பன் டையாக்ஸைடின் P - V சமவெப்பநிலை வரைபடத்தில், ஒவ்வொரு வெப்பநிலைக்கும் உரிய வளைகோட்டின் கிடைமட்டப் பகுதிகளின் எல்லைகளை இணைத்தால் (CG X FB) தலைகீழ் கோப்பை வடிவ வளைகோடு

கிடைக்கும். இதன் உச்சநிலை நிலைமாறு நிலையை குறிக்கும். தலைகீழ் கோப்பை வடிவத்தின் உள்ளடங்கும் பாப்பு திரவத்திற்கும் ஆவிக்குமிடையே நிலவும் சமநிலையைக் குறிக்கும். அதற்கு வெளியே வலப்புறப்பரப்பு வாயுநிலையை மட்டும் குறிக்கும்; இடப்புறப் பரப்பு திரவ நிலை மட்டுமே இருப்பதைக் குறிக்கும். நிலைமாறு வெப்பநிலைக்குக் கீழ் வாயுநிலையிலிருக்கும் ஒரு பொருளைத் திரவநிலைக்கு மாற்றலாம்; ஆனால் எந்தக் கட்டத்திலும் இரு நிலைமைகளும் ஒருங்கே இருப்பதில்லை.

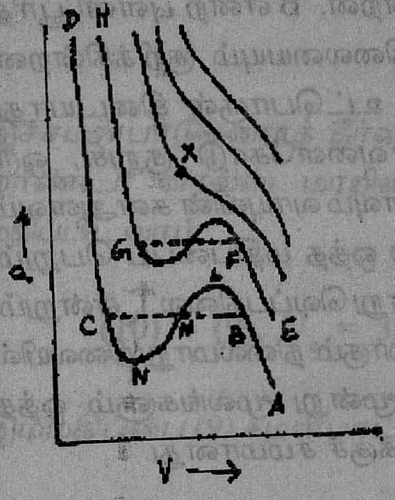


13.1°c வெப்பநிலையில், a என்ற புள்ளியில் குறிப்பிடப்பட்டுள்ள கன அளவையும் அழுத்தத்தையும் உடைய பொருள் வாயுநிலையில் இருக்கும். கனஅளவு மாறாதிருக்கும்படியாக வைத்து, வாயுவைச் சூடுபடுத்தி அதன் அழுத்தம் b என்ற நிலைக்குக் கொண்டு செல்லப்படுகிறது. இந்த மாற்றத்தின் வழியை ab காட்டுகிறது. பின், அழுத்தம் மாறாதிருக்கும்படிச் செய்து, வாயு குளிர்விக்கப்பட்டால் bc வழிபாகக் கனஅளவு குறையும். c என்ற புள்ளியில் கார்பன் டை யாக்ஸைடு திரவமாக இருக்கும். வாயு நிலையிலிருந்து திரவநிலைக்கு கார்பன் டையாக்ஸைடு மாறும் செயல் தொடர்ச்சியாக நிகழ்கிறது. இதுவே நிலைத் தொடர்ச்சி எனப்படும். c என்ற புள்ளியில் நிலை மாற்றம் நிகழ்ந்தபின் மேலும் குளிர்வித்தால், திரவத்தின் கனஅளவு cயிலிருந்து 13.1°cக்குரிய சமவெப்பநிலைக் கோட்டிலேயே இருக்கும் d க்கு மாறுகிறது.

வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடும் நிலைமாறு நிகழ்ச்சியும்

ஒரு மோல் வாயுவிற்கு வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு,

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \quad \ldots (1)$$



$$PV + \frac{a}{V} - Pb - \frac{ab}{V^2} = RT \quad \ldots (2)$$

(2) சமன்பாட்டை V^2 ஆல் பெருக்க,

$$PV^3 + aV - PbV^2 - ab = RTV^2$$

அல்லது,

$$PV^3 + aV - PbV^2 - ab - RTV^2 = 0$$

$$PV^3 - PbV^2 - RTV^2 + aV - ab = 0 \quad \ldots (3)$$

(3) சமன்பாட்டை Pயால் வகுக்க,

$$V^3 - bV^2 - \frac{RTV^2}{P} + \frac{aV}{P} - \frac{ab}{P} = 0$$

$$V^3 - V^2\left(b + \frac{RT}{P}\right) + \frac{aV}{P} - \frac{ab}{P} = 0 \quad \ldots (4)$$

இது ஒரு மூன்றடுக்குச் சமன்பாடு. இதற்கு மூன்று மூலங்கள் உண்டு. Tஎன்ற ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலைக்குக் கீழ், சமன்பாடு மூன்று மெய் மதிப்புகளுள் ஒன்றைப் பெற்றிருக்கும். வெப்பநிலை உயர்ந்தால் மூன்று மதிப்புகளும் ஒன்றை ஒன்று

அணுகி, இறுதியில் ஒரே மதிப்பாகி விடும். வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டிலிருந்து, கொள்கையளவினதான P - V வரைபடம் வரையப்படுகிறது. A B L M N C D போன்ற வளைகோடுகள் கிடைக்கின்றன. B, M, C ஆகிய மூன்று புள்ளிகளும் மூன்று மூலங்களின் மதிப்புகளைக் குறிக்கின்றன. B என்ற புள்ளி பூரித ஆவியையும், C என்ற புள்ளி திரவநிலையையும் குறிக்கின்றன. ஆனால் M என்ற புள்ளிக்கு இயற்பு உட்பொருள் கிடையாது. வெப்பநிலை உயர்ந்தால் S வடிவ வளைகோடு குறுகி, ஒரு புள்ளியாகி விடும். திரவத்தின் கனஅளவும் வாயுவின் கனஅளவும் ஒன்றையொன்று அணுகி இறுதியில் ஒத்த மதிப்பைப் பெறும். அந்நிலைக்குரிய வெப்பநிலை நிலைமாறு வெப்பநிலை T_c என்றும், கனஅளவு நிலைமாறு கனஅளவு V_c யுமாகும். நிலைமாறு நிலையில் வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டின் மூன்று மூலங்களும் ஒத்த மதிப்பை உடையன. அம்மதிப்பு V_c க்குச் சமமானது.

$$(V - V_c)^3 \doteq O \ldots (5)$$

$$V^3 - 3V_c V^2 - 3V_c^2 V - V_c^3 = 0 \ldots (6)$$

(4) சமன்பாட்டில், நிலைமாறு மாறிலிகளைப் பொருத்தினால்,

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_C}{P_C}\right)V^2 + \frac{a}{P_C} V - \frac{ab}{P_C} = 0 \ldots (7)$$

நிலைமாறு நிலையில் (6), (7) ஆகிய சமன்பாடுகள் சமமாக இருக்க வேண்டும். V^3, V^2, V ஆகியவற்றின் குணகங்கள் சமமாக இருக்க வேண்டும்.

$$3V_c = b + \frac{RT_C}{P_C} \ldots (8)$$

$$3V_c^2 = \frac{a}{P_C} \quad \ldots (9)$$

$$V_c^3 = \frac{ab}{P_C} \quad \ldots (10)$$

இச்சமன்பாடுகளைத் தீர்வு செய்தால், V_c, T_c, P_c ஆகியவற்றை வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகளான a, b ஆகியவற்றின் மூலம் மதிப்பிடலாம்

$$(10) \div (9),\ V_c = 3b \quad \ldots (11)$$

இம்மதிப்பை *(9)* சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்,

$$3.(3b)^2 = \frac{a}{P_c}$$

$$27b^2 = \frac{a}{P_c}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad \ldots (12)$$

V_c, P_c ஆகியவற்றின் மதிப்புகளை (8) சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்,

$$3 \times 3b = b + \frac{RT_c}{a / 27b^2}$$

$$9b - b = RT_c \cdot \frac{27b^2}{a}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad \ldots (13)$$

P_c, V_c, T_c ஆகியவற்றுக்கிடையே உள்ள தொடர்பு

$V_c = 3b$ என்று கண்டோம்.

இதை $b = \frac{V_c}{3}$ என்று எழுதலாம்.

இதனை (12) சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்,

$$P_C = \frac{a \cdot 9}{27. V_c^2} = \frac{a}{3V_c^2}$$

அல்லது $a = 3 P_c V_c^2$

இவ்விரு மதிப்புகளையும் (13) சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்

$$Tc = \frac{8.\left(3P_c V_c^2\right).3}{27R V_c}$$

$$Tc = \frac{8}{3R} P_c V_c$$

அல்லது, $P_c V_c = \frac{3}{8} RT_c$

நிலை மாறு மாறிலிகள் மூலம் a, b மதிப்புகளைக் கணக்கிடல்

(12) சமன்பாட்டை மாற்றி எழுதினால்,

$$a = 27b^2 \times P_c \ldots . (14)$$

இந்த மதிப்பை (13) சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்,

$$T_c = \frac{8 \times 27b^2 \times P_c}{27 R b} = \frac{8 b P_c}{R}$$

$$b = \frac{R T_c}{8 P_c} \quad \ldots . (15)$$

b யின் மதிப்பை *(14)* சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்

$$a = 27 \left(\frac{R T_c}{8 P_c}\right)^2 P_C$$

அல்லது $a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad \ldots . (16)$

இவ்விதம் கணக்கிடப்படும் a, b மதிப்புகளை ஆய்வுகளின் மூலம் பெற்ற மதிப்புகளுடன் ஒப்பிட்டு நோக்குங்கால், நிலைமாறு சூழ்நிலையில் மட்டுமே இவை ஒத்து வருகின்றன. வேறு சூழ்நிலைகளில் a, b மதிப்புகளில் மாற்றம் ஏற்படுகின்றது.

நிலைமாறு இறுகுதிறன் காரணக்கூறு (Critical Compressibility factor)

ஒரு வாயுவின் நிலைமாறு இறுகுதிறன் காரணக்கூறு $Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c}$ என்பதாகும்.

$$P_c V_c = \frac{3}{8} RT_c$$ என்ற சமன்பாட்டிலிருந்து,

நிலைமாறு இறுகு திறன் காரணக் கூறின் மதிப்பு

$$Z_c = \frac{3}{8} = 0.375$$ என்று கணக்கிடப்படுகிறது.

நிலை மாறு நிலைக் குணகம் (Critical Coefficient)

நிலைமாறு நிலைக் குணகம் என்பது $\frac{R T_c}{P_c V_c}$ ஆகும்.

$$P_c V_c = \frac{3}{8} RT_c$$ என்ற சமன்பாட்டிலிருந்து,

நிலைமாறு நிலைக் குணகத்தின் மதிப்பு

$$\frac{R T_c}{P_c V_c} = \frac{8}{3} = 2.67$$

நிலைமாறு நிலையில், வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு மதிப்புடையதாய் இருக்குமாயின், பல வாயுக்களுக்கு, $RT_c / P_c V_c$ விகிதத்தின் மதிப்பு 2.67 ஆக இருக்க வேண்டும். ஆனால்,

உண்மையில் கிடைத்த மதிப்புகள் 2.67 மதிப்பை விட அதிகமாக இருந்தன. இதற்குக் காரணம், நிலை மாறு சூழலில் இருப்பது போல் மூலக்கூறுகள் மிக நெருங்கி இருக்கையில், மூலக்கூறு ஈர்ப்பு விசைக்காகச் செய்யப்படும் திருத்தமான a/V^2 உண்மையான ஈர்ப்பு விசையைத் தருவதில்லை என்பதாகும்.

குறுக்கப்பட்ட நிலைச் சமன்பாடு (Reduced equation of State)

ஒரு வாயுவின் அழுத்தம், கன அளவு, வெப்பநிலை (P, V, T) ஆகியவற்றை நிலைமாறு அழுத்தம், நிலைமாறு கனஅளவு, நிலைமாறு வெப்பநிலை ஆகியவற்றின் தனித்திற அலகுகளாகக் கொண்டு வெளிப்படுத்தினால்,

$$P = \pi P_c;\ V = \varphi V_c;\ T = \theta T_c$$

$$\pi = \frac{P}{P_c} \quad \text{(குறுக்கப்பட்ட அழுத்தம்)}$$

$$\varphi = \frac{V}{V_c} \quad \text{(குறுக்கப்பட்ட கன அளவு)}$$

$$\theta = \frac{T}{T_c} \quad \text{(குறுக்கப்பட்ட வெப்பநிலை)}$$

வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டிலுள்ள P, V, T ஆகியவற்றை குறுக்கப்பட்ட அளவுருக்களால் பதிலீடு செய்தால்,

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு}$$

$$\left(\pi P_c + \frac{a}{\varphi^2 V_c^2}\right) (\varphi V_c - b) = R T_c \theta \ldots . (1)$$

நிலைமாறு மாறிலிகளின் மதிப்புகளை a, b மதிப்புகளின் வாயிலாக வெளிப்படுத்தினால்

$$\left[\frac{\pi a}{27b^2} + \frac{a}{\varphi^2 9b_c^2}\right] (\varphi. 3b - b) = R \theta \frac{8a}{27Rb}$$

$$\frac{a}{27b^2} \left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) \times b (3\varphi - 1) = 8 \theta \frac{a}{27b}$$

$$V_c = 3b$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) (3\varphi - 1) = 8 \theta$$

இச் சமன்பாடு வாயுவின் குறுக்கப்பட்ட நிலைச் சமன்பாடு எனப்படும். இதில் a, b, R ஆகிய மாறிலிகள் இடம் பெறவில்லை. எனவே இச்சமன்பாடு ஒரு பொருளின் திரவ, வாயு ஆகிய எந்நிலைக்கும் பொருந்தும் பொதுத் தன்மையுடையது. இச்சமன்பாட்டிலிருந்து மற்றோர் இன்றியமையாத முடிவு காணப்பட்டது. ஒத்த குறுக்கப்பட்ட அழுத்தத்தை உடைய இரு வாயுக்கள், ஒத்த குறுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில் அளக்கப்படும்போது, ஒத்த குறுக்கப்பட்ட கன அளவுகளைப் பெற்றிருக்கும். இது ஒத்த நிலை விதி எனப்படும். (Law of Corresponding States).

ஒத்த நிலை விதியின் தனிச் சிறப்பு

பல திரவங்களின் இயற்பியப் பண்புகளுக்கும் மூலக்கூறின் வேதி அமைப்பிற்கும் இடையிலுள்ள தொடர்பைப் பற்றிய ஆய்வுகளில், ஒத்த நிலை, விதி இன்றியமையாததாகிறது. திரவங்கள் அழுத்தத்தால் எந்த பாதிப்பிற்கும் உள்ளாவதில்லை; ஆகையால், இயற்பியப் பண்புகளுக்கும் வேதி அமைப்பிற்கும் இடையிலுள்ள தொடர்பினை ஆய்வு செய்யும் போது, இயற்பிய பண்புகளை ஒரே குறுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில் நிர்ணயிக்க வேண்டும்.

வளிமண்டல அழுத்தத்தில், ஒரு திரவத்தின் கொதிநிலையானது அதன் நிலைமாறு வெப்பநிலையின் (தனி வெப்பநிலை அலகில்) 2/3 பங்காகும் என்றறியப்பட்டது. அதாவது, $\frac{T_b}{T_c} \approx 2/3$ (T_b -கொதிநிலை; T_c நிலைமாறு வெப்பநிலை.) இதன் விளைவாக, திரவத்தின் கொதிநிலை அதன் ஒத்த வெப்பநிலையாகக் கருதப்படும். ஆகவே, பல திரவங்களின் மோலார் கனஅளவுகள் போன்ற இயற்பியப் பண்புகளை ஒப்பிடும்போது, அவற்றின் கொதிநிலைகளில் ஒப்பீட்டை நிகழ்த்த வேண்டும்.

நடைமுறையில், குறுக்கப்பட்ட நிலைச் சமன்பாட்டை நேரடியாகப் பயன்படுத்த முடியாது. பல்வேறு குறுக்கப்பட்ட வெப்பநிலைகளில் வரையப்பட்ட இறுகுதிறன் காரணக்கூறு குறுக்கப்பட்ட அழுத்தம் வளைகோடுகள் பயன்படலாம். ஒரே வரைபடம் எல்லா வாயுக்களுக்கும் பொருந்தும்.

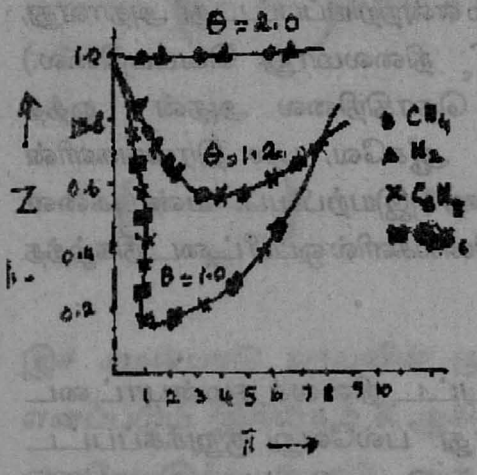
$$Z = \frac{PV}{RT}$$

குறுக்கப்பட்ட ஆக்கக்கூறுகளை இச்சமன்பாட்டில் இட்டால்,

$$Z = \frac{(\pi P_c)(\varphi V_c)}{R(\theta T_c)} = \frac{P_c V_c}{R T_c} \quad \frac{\pi \varphi}{\theta}$$

$\frac{P_c V_c}{R T_c}$ ஆனால் -------யின் மதிப்பு 3/8 என்று கணக்கிடப்பட்டுள்ளது.

எனவே $Z = \frac{3}{8} \quad \frac{\pi \varphi}{\theta}$



இவ்வாறாக, ஒத்த குறுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையையும், ஒத்த குறுக்கப்பட்ட அழுத்தத்தையும் உடைய இரு வாயுக்கள் ஒத்த குறுக்கப்பட்ட கனஅளவைப் பெற்றிருக்கும். எனவே, எல்லா வாயுக்களும் சமமான இறுகு திறன் காரணக்கூறு மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும். எனவே ஒத்த நிலைத் தத்துவத்தைப் பயன் படுத்தி, இயல்பு வாயுக்களின் பண்புகளை ஒரே வரைபடத்தின் மூலம் ஆராய இயலும்.

வாயுக்களும் ஆவிகளும் (Gases and Vapours)

சில வாயுக்கள் குளிர்விக்கப்படும்போது திரவமாகச் சுருங்கக் கூடியன. இவை ஆவிகள் என்றழைக்கப்பட்டன. பத்தொன்பதாம் நூற்றாண்டின் ஆரம்பத்திலிருந்தே, வாயுக்களைத் திரவமாக்கும் முயற்சிகள் மேற்கொள்ளப்பட்டன. மைக்கேல் ஃபாரடே, நார்த்மோர், திலோரியர் ஆகியோரின் அரு முயற்சியால்

வெவ்வேறு காலகட்டங்களில் SO_2, NH_3, Cl_2, HCl, H_2S, HCN, CO_2 போன்றவை திரவமாக்கப்பட்டன. CO_2 திரவமாக மட்டுமல்லாது திண்மமாகவும் உறையச் செய்யப்பட்டது. குளிர்வித்தல் மூலம் திரவமாக்கமுடியாத போது உயர் அழுத்தம் பயன்படுத்தப்பட்டது. அந்த முறையினாலும் கூட H_2, O_2, N_2, CO போன்ற வாயுக்களைத் திரவமாக்க முடியவில்லை. இவ்வாறு, எந்த சூழ்நிலையிலும் திரவமாகாதவை நிரந்தர வாயுக்கள் (Permanent gases) என்றழைக்கப்பட்டன. ஆனால், ஆண்ட்ரூஸின் சோதனைகள் மூலம் நிலைமாறு நிகழ்ச்சிகள் ஆராயப்பட்டபின், ஆவிகள் அல்லது தாற்காலிக வாயுக்களின் நிலைமாறு வெப்பநிலை சாதாரண வெப்பநிலைகளின் விரிபரப்பெல்லைக்குள் அமைந்து இருக்கும் என்றறியப்பட்டது. எனவே அவற்றை எளிதில் திரவமாக்க இயலும். ஆனால், நிரந்தர வாயுக்களுக்கு நிலைமாறு வெப்பநிலை மிகக் குறைவாக இருக்கும். அவ்வளவிற்கு வெப்பநிலை தாழாத வரையில் எவ்வளவு உயர் அழுத்தத்தைப் பயன்படுத்தினாலும், அவற்றைத் திரவமாக்க முடியாது. நிலைமாறு வெப்பநிலைக்கும் கீழாக வாயுக்களைக் குளிர்வித்த பின்னரே அழுத்தத்தின் மூலம் அவற்றைத் திரவமாக்க முடியும்.

ஜூல் – தாம்ஸன் விளைவு

வெப்பம் மாறாச் சூழ்நிலைகளில், உயர் அழுத்தத்திற்குட்படுத்தப்பட்டுள்ள ஒரு வாயுவைக் குறைந்த அழுத்தமுடைய பகுதியில் விரிவடையச் செய்யும்போது, அதன் வெப்பநிலையில் ஏற்படும் மாற்றத்தை ஆராய்ந்த ஜூல், தாம்ஸன் ஆகியோர் பெற்ற முடிவுகளாவன.

i. நுண் துளை கொண்ட அடைப்பான் வழியாக வாயுவை விரிவடையச் செய்யும்போது, அதன் வெப்பநிலையில் மாற்றம் ஏற்படும்.

ii. வெப்பநிலை மாற்றமானது, அடைப்பானின் இருபுறத்திலுமுள்ள அழுத்தங்களின் வேறுபாட்டிற்கு நேர்விகிதத் தொடர்புடையது.

iii. மிகவும் குறைந்த வெப்பநிலைகளில், நுண்துளை வழியாக விரிவடையும் வாயுவின் வெப்பநிலையில் வீழ்ச்சி ஏற்படும். ஆனால் சாதாரண வெப்பநிலைகளில் பெரும்பாலான வாயுக்களின் வெப்பநிலை குறைந்தாலும், ஹைட்ரஜன், ஹீலியம் போன்ற வாயுக்களின் வெப்பநிலை உயர்கிறது.

iv. ஒவ்வொரு வாயுவும் தனது எதிர்மாறு வெப்பநிலைக்கு (inversion temperature) மேல் விரிவடையும் போது சூடாகும் விளைவையும், எதிர்மாறு வெப்பநிலையைவிடக் குறைந்த வெப்பநிலையில் விரிவடையும் போது குளிரும் விளைவையும் அடைகிறது.

ஜூல் – தாம்ஸன் குணகம் (Joule - Thomson Coefficient)

ஜூல் - தாம்ஸன் ஆய்வுகள் என்பவை வெப்பம் மாறா நிலையில், அழுத்த மாற்றத்திற்கு ஏற்பு வாயுவின் வெப்பநிலையில் ஏற்படும் மாற்றத்தைப் பற்றியன $\left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_H$ என்று குறிப்பிடப்படும் இந்த வெப்பநிலை மாற்ற அளவு ஜூல் - தாம்ஸன் குணகம் எனப்படும். இதன் குறியீடு $\mu_{J.T.}$ ஆகும்.

$$\mu_{J.T.} = \left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_H$$

இதன் தன்மைகள்

உயர் அழுத்தப்பகுதியிலிருந்து குறைந்த அழுத்தப் பகுதிக்கு வாயு செல்வதால், அழுத்த மாற்றம் ΔP எதிர்க்குறியுடைய அளவாகும்.

i. நேர்க்குறியுடைய $\mu_{J.T.}$ மதிப்பு, நுண் துளை வழியாக வாயு விரிவடையும்போது வாயு குளிர்வடைகிறது; அதாவது ΔT மதிப்பும் எதிர்க்குறியைப் பெற்றிருக்கிறது என்றறியப்படுகிறது.

ii. எதிர்க்குறியுடைய $\mu_{J.T.}$ மதிப்பு, ΔT யின் மதிப்பு நேர்க்குறியுடன் இருக்கவேண்டும்என்றுகாட்டுவதால்நுண்துளைவழியாகவாயுவிரிவடையும் போதுவாயுசூடாகிறதுஎன்றறியப்படுகிறது

iii. $\mu_{J.T.}$யின் மதிப்பு பூஜ்யமாக இருந்தால் வாயுவின் வெப்பநிலையில் மாற்றம் ஏற்படுவதில்லை என்றறியப்படுகிறது.

நுண்துளை வழியாக வாயு விரிவடையும் போது குளிர்தல் விளைவோ, சூடாகும் விளைவோ ஏற்படாத வெப்பநிலையே எதிர்மாறு வெப்பநிலை எனப்படும்.

வாண்டர் வால்ஸ் வாயுவிற்கு

$$\mu_{J.T.} = \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT_1} - b\right)$$

என்பதாக வெப்ப இயக்க இயலில் வருவிக்கப்பட்டுள்ளது.

C_p - அழுத்தம் மாறா நிலையில் வாயுவின் வெப்ப ஏற்புத் திறன்

a, b - வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகள்

T_1 - உயர் அழுத்த நிலையிலிருக்கும் வாயுவின் வெப்பநிலை.

i. குறைந்த வெப்பநிலைகளில், $\frac{2a}{RT_1} > b$. அதாவது, $\mu_{J.T.} > 0$

எனவே, வாயு விரிவடையும் போது வாயு குளிர்விக்கப்படும்.

ii. உயர் வெப்பநிலைகளில், $\frac{2a}{RT_1} < b$. அதாவது, $\mu_{J.T.} < 0$

எனவே, வாயு விரிவடையும் போது வாயு சூடாகும்.

iii. இடைத்தர வெப்பநிலைகளில், $\frac{2a}{RT_i} = b$. அதாவது, $\mu_{J.T} = 0$

வாயுவின் வெப்பநிலையில் மாற்றம் ஏற்படுவதில்லை. இந்நிலைக்கு உரிய வெப்பநிலை எதிர்மாறு வெப்பநிலை எனப்படும்.

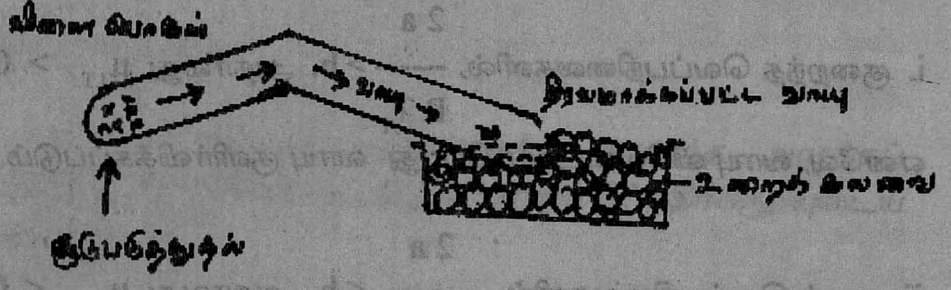
$$T_i = \frac{2a}{Rb}$$

இந்தச் சமன்பாட்டிலிருந்து, வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகளின் மதிப்பு தெரிந்தால், எதிர்மாறு வெப்பநிலையைக் கணக்கிடலாம்.

வாயுக்களைத் திரவமாக்கும் முறையில் ஜூல் - தாம்ஸன் விளைவு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

வாயுக்களைத் திரவமாக்கல்

I. முற்காலத்து முறைகள்



ஃபாரடே பயன்படுத்திய முறையில் SO_2, Cl_2, CO_2 ஆகிய வாயுக்கள் குறைந்த வெப்பநிலையில் உயர் அழுத்தத்திற்கு உட்படுத்தப்பட்டன. ஒரு V - வடிவக் குழாயின் ஒரு புறத்தில் வாயுவைத் தயாரிப்பதற்குத் தேவையான வினைப்பொருட்கள் சூடு செய்யப்பட்டன. மறுமுனை உறைக்கலவையில் அமிழ்த்தப்பட்டுள்ளது. வாயு உருவாகி, தனது அழுத்தத்தினடியில் குளிர்விக்கப்பட்டுத் திரவமாக்கப்பட்டது. இதன் மூலம் நிரந்தர வாயுக்களைத் திரவமாக்க முடியவில்லை.

2. மற்றொரு முறையில், எளிதில் ஆவியாகும் உறை குளிரூட்டிகள் (refrigerants) பயன்படுத்தப்பட்டன. ஒரு சேர்மம் விரைந்து ஆவியாகும் போது, அதற்குரிய ஆவியாதல் உள்ளுறை வெப்பத்தைத் தனது சுற்றுப்புறத்திலிருந்து உறிஞ்சிக் கொள்வதால், சுற்றுப்புற வெப்பநிலை குறையும்.

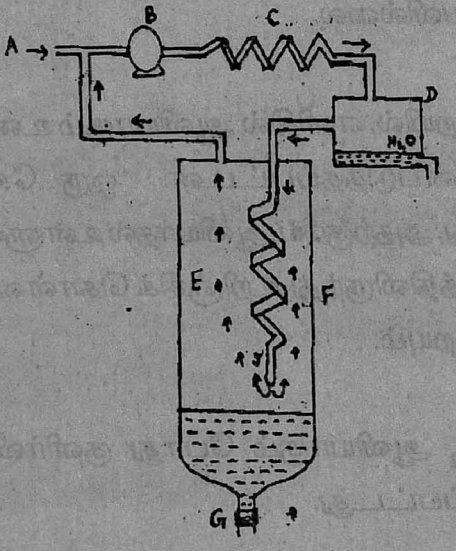
திரவ SO_2 ஆவியாகும் போது குளிர்விக்கப்பட்டு CO_2 வாயு திரவமாக்கப்பட்டது.

II. தற்காலத்து முறைகள்

1. லிண்டே முறை (Linde's process)

ஜூல் - தாம்ஸன் விளைவின் அடிப்படையில் இம்முறை செயல்படுத்தப்பட்டது. "உயர் அழுத்தத்திற்குட்படுத்தப்பட்ட ஒரு வாயுவை வெப்பம் மாறா நிலையில், ஒரு நுண் துளை வழியாகச் செலுத்திக் குறைந்த அழுத்தப் பகுதியினுள் விரிவடையச் செய்யும் போது, அவ்வாயு குளிர்விக்கப்படும்". இதுவே ஜூல் - தாம்ஸன் விளைவாகும். வெப்பம் மாறா நிலையை ஏற்படுத்தும் பொருட்டு, சுற்றுப்புறத்திலிருந்து வெப்ப ஏற்போ, இழப்போ நிகழா வண்ணம் கருவி வெப்பக் காப்பிடப்பட்டுள்ளது. உயர் அழுத்தப்பகுதியிலிருந்து குறைந்த அழுத்தப் பகுதியினுள் வாயு

விரிவடைந்து புகும்போது, மூலக்கூறுகட்கிடையேயான இடைவெளி அதிகரிக்கும். மூலக்கூறுகள் ஒன்றை விட்டொன்று விலக்கப்படும்போது, வாயுவின் இயக்க ஆற்றலைப் பயன்படுத்தி வேலை செய்யப்படுகிறது. வாயுவின் இயக்க ஆற்றல் குறைவதால் வெப்பநிலை வீழ்ச்சியடைகிறது. ஹைட்ரஜனையும் ஹீலியத்தையும் அவற்றின் எதிர்மாறு வெப்பநிலைக்குக் குளிர்வித்த பின்னரே விரிவடையச் செய்ய வேண்டும்; இல்லாவிடில், விரிவடையும் போது வாயுக்கள் குளிர்வதற்கு பதில் சூடாகும்.

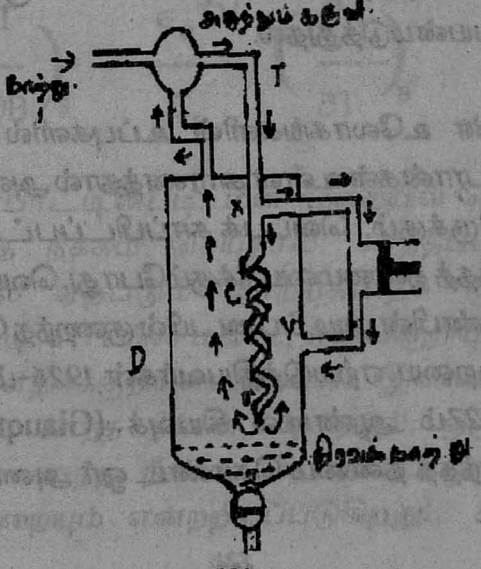


B என்னும் அழுத்தும் கருவியால் காற்று 200 வளிமண்டல அழுத்தத்திற்கு உட்படுத்தப்பட்டுள்ளது. பின் C என்னும் சுருள் குழாய்கள் வழியாகச் செலுத்தப்பட்டு குளிர்விக்கப்படுகிறது. காற்றிலுள்ள நீராவி குளிர்ந்து திரவமாகிறது. அது தனியாக நீக்கப்படுகிறது. J என்னும் நுண் துளையாக முடியும் சுருள் குழாய் (E) வழியாக உலர்ந்த காற்று செலுத்தப்படுகிறது. நுண் துளை வழியாக F என்னும் அறையினுள் 50 வளிமண்டல அழுத்த நிலைக்குள் செலுத்தப்படுகிறது. ஜூல் - தாம்ஸன் விளைவு காற்றைக் குளிரச் செய்யும். குளிர்ந்த காற்று மேல்நோக்கி எழும்பி, உள்ளே நுழையும் காற்றைக் குளிரச் செய்யும். குளிர்ந்த காற்று மீண்டும் அழுத்தத்திற்குட்படுத்தப்படுகிறது. இவ்வாறு மீண்டும் மீண்டும் குளிர்விக்கப்பட்டு, அழுத்தத்திற்குட்படுத்தப்படும் காற்று இறுதியில் திரவமாகி, அடியில் தங்கும்.

2. கிளாட் முறை

வெப்ப மாற்றம் அற்ற சூழலில் ஒரு வாயு விரிவடைந்து, ஒரு பொறியின் உந்துதண்டைத் தள்ளுவதன் மூலம் வேலை செய்கிறது. அவ்வமயம் அதன் உள்ளாற்றல் குறைந்து, அதன் வெப்பநிலையில் வீழ்ச்சி ஏற்படும். இந்த அடிப்படையை ஜூல் - தாம்ஸன் விளைவுடன் இணைத்து கிளாட் முறை பின்பற்றப்படுகிறது.

CO_2 நீராவி ஆகியவை நீக்கப்பட்ட தூயகாற்று 200 வளிமண்டல அழுத்தத்திற்குட்படுத்தப்படுகிறது. பின், X என்ற இடத்தில் இரண்டாகப் பிரியும் ஒரு குழாய் (T) வழியாகச் செலுத்தப்படுகிறது. எனவே, காற்றின் ஒரு பகுதி உந்துதண்டு பொருத்தப்பட்ட உருளையினுள்ளும், மற்றொரு பகுதி நுண்துளையாக முடிவடையும் சுருள் குழாயினுள்ளும் செலுத்தப்படுகிறது. உந்து தண்டைத் தள்ளுகின்ற புறவேலை செய்வதால், காற்றின் உள்ளாற்றலும், அதன் வெப்பநிலையும் குறையும். இவ்வாறு குளிர்விக்கப்பட்ட காற்று D என்ற அறையினுள் நுழையும். C என்ற சுருள் குழாய் வழியாகச் செல்லும் காற்று ஜூல் - தாம்ஸன் விளைவிற்குள்ளாகும்.



J என்னும் நுண்துளை வழியாக, D என்னும் அறையினுள் நுழையும். சுருள் குழாய் வழியாகக் கீழிறங்கும் காற்றை, D என்னும் அறையில், மேலெழும்பிச் செல்லும் காற்று குளிர்விக்கும். குளிர்விக்கப்பட்ட காற்று மீண்டும் அழுத்தத்திற்குட்படுத்தப்படும். பன்முறை அழுத்தத்திற்குட்படுத்தப்பட்டு, குளிர்விக்கப்பட்ட காற்று கடைசியில் திரவமாகி அடியில் தங்கும்.

பாரா காந்தத் தன்மையுடைய பொருளை வெப்பம் மாறா நிலையில் காந்த நீக்கம் செய்வதால் குறைந்த வெப்பநிலையை ஏற்படுத்துதல் (Adiabatic demagnetisation of paramagenetic substances)

தனிய சூன்ய வெப்பநிலையை ஒட்டிய மிகக் குறைந்த வெப்பநிலையை அடையும் வழிகளாவன:

i) ஹைட்ரஜன் வாயுவை ஜூல் தாம்ஸன் விளைவிற்கு உள்ளாக்குதல்

ii) திரவ ஹீலியத்தைப் பயன்படுத்துதல்

iii) பாராகாந்தத் தன்மையுடைய பொருட்களின் காந்தப் பண்புகளைப் பயன்படுத்துதல்.

அருமண் உலோகங்களின் உப்புகளில் இணைசேராத ஒற்றை எலெக்ட்ரான்கள் உள்ள காரணத்தால் அவை பாராகாந்தத் தன்மை பெற்றிருக்கும். வெப்பக் காப்பிடப்பட்ட பாராகாந்தப் பொருளின் காந்தத் தன்மையை நீக்கும்போது, வெப்பநிலை வீழ்ச்சி ஏற்படும். இப்பண்பின் அடிப்படையில் குறைந்த வெப்பநிலையை அடையும் முறையை ஏற்படுத்தியவர்கள் 1926-ம் ஆண்டு டிபை என்பவரும், 1927ம் ஆண்டில் கியவுக் (Giauque) என்பவரும் ஆவார்கள். காந்தத் தன்மை கொண்ட ஓர் அமைப்பிற்கு,

$$dS = \frac{C_B\, dT}{T} + \epsilon_0 V \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB$$

dS - என்ட்ரோபி மாற்றம்

M - B - என்னும் புறக்காந்தப் புலத்தில் காந்தமாக்கல் (Magnetisation)

V - கன அளவு

ϵ_0 - வெற்றிடத்தில் ஊடுருவும் தன்மை (Vacuum permeability)

C_B - மாறாத காந்தப்புலத்தில் வெப்ப ஏற்புத்திறன்

B - என்ற மாறாத காந்தப்புலத்தில், பாராகாந்தத் தன்மையுடைய பொருளுக்குக் காந்தமூட்டல் (magnetisation) என்ற செயற்பாடு வெப்பநிலை (T) உயர்ந்தால், குறைவடையும். எனவே $(\partial M/\partial T)_B$ எப்போதும் எதிர்க்குறியுடையதாகும். மீள் தன்மை யுடனும், வெப்பம் மாறா நிலையிலும், அப்பொருளைக் காந்தநீக்கம் செய்தால், (dB - —ve; dS = 0.)

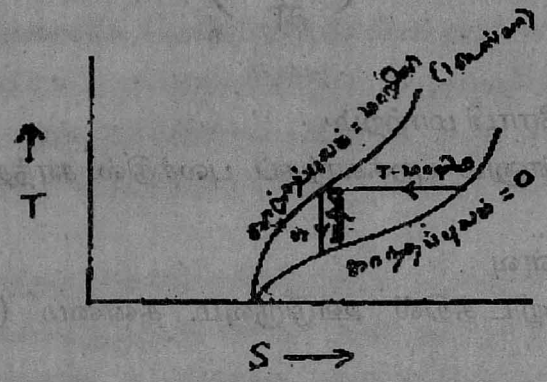
$$\frac{dT}{T} = -\frac{\epsilon_0 V}{C_B}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB \ldots\ldots - (1)$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\frac{\epsilon_0 TV}{C_B}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \ldots\ldots - (2)$$

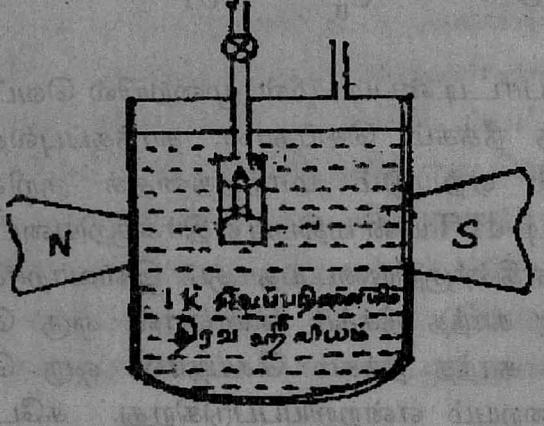
இச்சமன்பாட்டின்படி, மீள் முறையில் வெப்பம் மாறா நிலையில் காந்த நீக்கம் செய்தால், காந்தப்புலத்திற்கேற்ப வெப்பநிலையில் ஏற்படும் மாற்றத்தைக் குறிக்கும். (1) சமன்பாட்டின்படி dT/T யின் மதிப்பு எதிர்க்குறியுடையதெனில், dT யின் மதிப்பும் எதிர்க்குறியுடையதாகும். இவ்வாறாக, வெப்பம் மாறா நிலையில் காந்த நீக்கம் செய்தால், ஒரு பொருளின் வெப்பநிலையில் காந்த நீக்கம் செய்தால், ஒரு பொருளின் வெப்பநிலை குறையும் என்றறியப்படுகிறது. கடோலினியம்

சல்பேட் எண்ணீர்ப்படிகத்தின் $[Gd_2(SO_4)_3 8H_2O]$ வெப்பநிலை-என்ட்ரோபி வரைபடம்:



காந்தத்தன்மையடையாத நிலையில் (B=0) பாரா காந்தப் பொருளின் ஒற்றை எலெக்ட்ரான்களின் சுழற்சி இலக்கற்ற முறையில் எல்லாத்திசைகளிலும் நிகழும் எனவே, ஒழுங்கற்ற தன்மை காணப்படும். ஆனால் காந்தமூட்டப்படும்போது, அவற்றின் சுழற்சியும் அதன் விளைவாக அவற்றின் சுழற்சி உந்தங்களும் காந்தப்புலத்தில் திசை நெறிப்படுத்தப்படும். எனவே, ஒழுங்கற்ற தன்மை குறையும். ஆகவேதான் வரைபடத்தில் கண்டவாறு, ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் காந்தம் ஊட்டப்படாத பொருளானது காந்தம் ஊட்டப்பட்ட பொருளை விடக் கூடுதல் என்ட்ரோபியைப் பெற்றிருக்கும்.

முதற்கட்டத்தில், திரவ ஹீலியத்துடன், (1 K வெப்ப நிலையில்) தொடுநிலையில் உள்ள பாராகாந்தப் பொருள் வெப்பநிலை மாறா நிலையில் காந்த மூட்டப்படுகிறது



இந்நிலையில் T மாறிலி ; $dT = 0$

எனவே $TdS = \mu_0 TV (\partial M/\partial T)_B \, dB$

dB நேர்க்குறியுடையது; ஆனால், $(\partial M/\partial T)_B$ எதிர்க்குறியுடையது. எனவே, B உயர்ந்தால் என்ட்ரோபி குறையும். இதனை வரைபடத்தில் T மாறிலி - நேர்கோடு காட்டுகிறது.

இரண்டாவது கட்டத்தில் பாராகாந்தப் பொருள் வெளியே எடுக்கப்பட்டு, வெப்பம் மாறாநிலையில் காந்தநீக்கம் செய்யப்படுகிறது. அவ்வமயம் அது குளிர்விக்கப்படும். இதனை வரைபடத்தில் S மாறிலி நேர்கோடு காட்டுகிறது. காந்தப்புலம், காந்தம் ஊட்டலின் திறன், பாராகாந்தப் பொருளின் வெப்ப ஏற்புத்திறன் ஆகியவற்றைச் சார்ந்து வெப்பநிலை வீழ்ச்சி ஏற்படும்.

குளிர்ச்சீர்நிலை அமைப்பின் நடுவில் A என்ற பாராகாந்தத் தன்மையுடைய பொருள் வைக்கப்பட்டு, திரவ ஹீலியத்தால் குளிர்விக்கப்படுகிறது. முதற்கட்டத்தில் பொருளைச் சுற்றியுள்ள இடத்தில் ஹீலியம் வாயு நிரப்பப்பட்டுள்ளது. இதன் மூலம் பொருளுக்கும் திரவ ஹீலியத்திற்குமிடையே வெப்பப்பரிமாற்றம் நிகழும். இரண்டாம் கட்டத்தில் அவ்விடம் வெறுமை யாக்கப்படுகிறது. இதன் மூலம் வெப்பம் மாறா நிலை ஏற்படுத்தப்படுகிறது. மில்லி டிகிரி அளவு குறைந்த வெப்பநிலைகளை அடைய, வெப்பநிலை மாறா நிலையில் காந்த மூட்டல் அதைத் தொடர்ந்து வெப்பம் மாறா நிலையில் காந்த நீக்கம் ஆகிய செயல்களைச் சுழல் முறையில் செய்ய வேண்டும்.

1 - 4 டெஸ்லா அளவுகளில் பயன்படுத்தப்படும் புற காந்தப் புலங்கள் இல்லாவிடினும், இருமுனைகளுக்கிடையே நிகழும் காந்த இடைவினைகளின் காரணத்தால், பாராகாந்தத் தன்மையுடைய பொருளிலேயே அதற்குட்பட்ட ஓர் எஞ்சிய காந்தப்புலம் B_0 செய்யப்படும்; இதன் அளவு ஏறத்தாழ 0.01 டெஸ்லா மட்டுமே. T_1 என்பது ஆரம்ப வெப்பநிலையையும், T_2 என்பது இறுதி வெப்பநிலையையும் குறிக்குமானால்,

$$(T_2 / T_1) = (B_0 / B)$$

$T_1 = 1K, B_0 = 10^{-2}$ டெஸ்லா B = 1 டெஸ்லா எனில், இம்முறையில் எய்தப்படும் மிகக்குறைந்த வெப்பநிலை $T_2 = 10^{-2}K$

உட்கருக்களின் காந்த உந்தங்களுக்கும் இச்செயல் பொருந்தும். வெப்பம்மாறா நிலையில் காந்தநீக்கம் செய்தலை உட்கரு காந்த உந்தங்களுக்கும் பயன்படுத்தினால், $10^{-6}K$ அளவினதான மிகக் குறைந்த வெப்பநிலைகள் கிட்டும். இச்செய்முறையை அடுத்தடுத்துத்திரும்பச் செய்தாலும், தனி சூன்ய வெப்பநிலையை அடைய முடியாது.

மாதிரிக் கணக்குகள்

சீர்மை வாயு விதிகளும், வாயுச் சமன்பாடுகளும்

1. -40^0C வெப்பநிலையில், 8.0 Kgm^{-3} அடர்த்தி கொண்ட HCl வாயுவின் அழுத்தத்தைக் கணக்கிடுக.

வெப்பநிலை $T = 273.16 - 40 = 233.16K.$

அடர்த்தி $\rho = \frac{m}{v} = 8.0 kgm^{-3}$

HCl ன் மூலக்கூறு நிறை $M = 36.5 \times 10^{-3} kgmol^{-1}$

வாயு மாறிலி $R = 8.314 J K^{-1} mol^{-1}$

சீர்மை வாயுச் சமன்பாடு,

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad (m - \text{நிறை})$$

$$P = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{M}$$

$$= \rho \cdot \frac{RT}{M}$$

$$= \frac{8.0 \times 8.314 \times 233.16}{36.5 \times 10^{-3}}$$

$$= 424.58 \times 10^{3} \text{ Pa.}$$

2. ஒரு வளி மண்டல அழுத்த நிலையில், 15°c வெப்பநிலையிலும் ஒரு லிட்டர் கொள்ளளவுள்ள குடுவையில் நிறைந்துள்ள 0.9 கிராம் எடையுள்ள சீர்மை வாயுவின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடுக.

வாயுவின் நிறை	m	$= 0.9 \text{ g} = 9 \times 10^{-4} \text{ kg}$
வெப்பநிலை	T	$= 273.16 + 15 = 288.16 \text{ K}$
அழுத்தம்	P	$= 1 \text{ atm} = 101.3 \text{ kPa}$
வாயுமாறிலி	R	$= 8.314 \text{ kPa litre K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
கனஅளவு	V	= 1 லிட்டர்

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

$$\therefore M = \frac{mRT}{PV} = \frac{9 \times 10^{-4} \times 8.314 \times 288.16}{101.3}$$

$$= 212.85 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

மூலக்கூறு எடை = 212.85

3. 690 torr அழுத்தத்திலும் 17°c வெப்பநிலையிலும் உள்ள ஒரு வாயுவின் கனஅளவு 25.8 லிட்டரானால், அழுத்தம் 1.85 atm ஆகவும், வெப்பநிலை 345 K ஆகவும் மாறினால், கனஅளவு என்ன ஆகும்?

$P_1 = \frac{690}{760} = 0.908$ atm. $P_2 = 1.85$ atm

$V_1 = 25.8$ litre $V_2 = ?$

$T_1 = 17 + 273 = 290$K. $T_2 = 345$K.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{0.908 \times 25.8}{290} = \frac{1.85 \times V_2}{345}$$

$$V_2 = \frac{345 \times 0.908 \times 25.8}{290 \times 1.85}$$

$$= 15.1 \text{ litre.}$$

4. 10 லிட்டர் கொள்ளளவுள்ள கலத்தில் நிறைக்கப்பட்டுள்ள 2.0கி H_2, 8.0கி N_2 கொண்ட வாயுக்கலவை, 273K வெப்பநிலையில் உண்டாக்கும் அழுத்தம் என்ன?

H_2 மோல்களின் எண்ணிக்கை $= \frac{2.00}{2.02} = 0.99$

N_2 மோல்களின் எண்ணிக்கை $= \frac{8.00}{28} = 0.286$

H_2 வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் $p_{H_2} = \frac{nRT}{V} = \frac{0.99 \times 0.0821 \times 273}{10}$

$= 2.219$ atm.

N_2 வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் $p_{N_2} = \frac{nRT}{V} = \frac{0.286 \times 0.0821 \times 273}{10}$

$= 0.641$ atm.

மொத்த அழுத்தம் $P = p_{H_2} + p_{N_2} = 2.219 + 0.641$

$= 2.86$ atm.

5. 50 மிலி. கன அளவுள்ள A என்ற வாயு, ஒரு நுண்துளை வழியே விரவ 146 விநாடிகள் பிடிக்கின்றது. அதே கன அளவுள்ள CO_2 அதன் வழியே விரவ 115 விநாடிகள் பிடிக்கின்றது. A யின் மூலக்கூறு நிறையைக் கணக்கிடுக.

$$\frac{\text{CO}_2 \text{ விரவும் வேகம்}}{\text{A விரவும் வேகம்}} = \sqrt{\frac{M_A}{M_{CO2}}}$$

$$\frac{50/115}{50/146} = \sqrt{\frac{M_A}{44}}$$

$$(1.27)^2 = \frac{M_A}{44}$$

$$M_A = (1.27)^2 \times 44$$

$$= 71.$$

6. O_2 வாயு விரவும் வேகத்தில் பாதி வேகத்துடன் மற்றொரு வாயு விரவுகிறது. அதன் மூலக்கூறு நிறை யாது?

கிரஹாம் விரவுதல் விதியின் படி,

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

$$\frac{0.5}{1} = \sqrt{\frac{32}{M_1}}$$

$$(0.5)^2 = \frac{32}{M_1}$$

$$M_1 = \frac{32}{(0.5)^2}$$

$$= 128.$$

7. 25°C வெப்பநிலையில், ஒரு வெற்றுக் குடுவையில் 2 கி. எடையுள்ள வாயு செலுத்தப்பட்டபோது, அதன் அழுத்தம் 1 atm ஆகும். அதே குடுவையுள் A வாயுவுடன் 3 கி. எடையுள்ள வாயு B யையும் செலுத்தினால், மொத்த அழுத்தம் 1 .5 atm A, B ஆகியவற்றின் மூலக்கூறு எடைகளின் விகிதம் யாது?

மொத்த அழுத்தம் $P = p_A + p_B$

$1.5 = 1 + p_B$

$\therefore p_B = 1.5 - 1 = 0.5$ atm

வாயு A விற்கு, $PV = n RT$

$$1 \text{ atm} = \frac{2}{M_A} \frac{RT}{V}$$

அல்லது $$M_A = \frac{2RT}{V}$$

B வாயுவிற்கு, $PV = n RT$

$$0.5 = \frac{n RT}{V} = \frac{3}{M_B} RT$$

அல்லது $M_B = \frac{3}{0.5} RT = \frac{6\,RT}{V}$

$$\therefore \frac{M_A}{M_B} = \frac{2\,RT}{V} \times \frac{V}{6\,RT}$$

$$= \frac{1}{3}$$

$$M_A : M_B = 1 : 3$$

II. திசைவேகங்கள்

1. 25°C வெப்பநிலையில் ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறின் சராசரி திசைவேக வர்க்க மூலம், சராசரி திசை வேகம், மிகை நிகழ் திசை வேகம் ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

சராசரி திசை வேகம் $= 1.6 \times \sqrt{\frac{RT}{M}}$

$R = 8.312 \times 10^7$ எர்க்

$M = 32$

$T = 273 + 25 = 298k.$

$$= 1.6 \sqrt{\frac{8.312 \times 10^7 \times 298}{32}}$$

$$= 1.6 \times 2.78 \times 10^4$$

$$= 4.447 \times 10^4 \text{ செமீ / விநாடி}$$

சராசரி திசை வேக வர்க்க மூலம் = $1.7 \times \sqrt{\frac{RT}{M}}$

$= 1.7 \times 2.78 \times 10^4$

$= 4.725 \times 10^4$ செ.மீ / விநாடி

மிகை நிகழ் திசை வேகம் = $1.4 \times \sqrt{\frac{RT}{M}}$

$= 1.4 \times 2.78 \times 10^4$

$= 3.891 \times 10^4$ செ.மீ / விநாடி

2. 27°C வெப்பநிலையில் மீத்தேன் மூலக்கூறுகளின் சராசரி திசை வேக வர்க்க மூலம் யாது? எந்த வெப்பநிலையில் ஈத்தேன் மூலக்கூறுகளும் மீத்தேன் மூலக்கூறுகளும் ஒத்த திசை வேகத்தைப் பெற்றிருக்கும்?

மீத்தேன் மூலக்கூறின் எடை = 16.
ஈத்தேன் மூலக்கூறின் எடை = 30

மீத்தேனின் சராசரி திசை வேக வர்க்கமூலம் = $\sqrt{\frac{3RT}{M}}$

$= \sqrt{\frac{3 \times 8.312 \times 10^7 \times 300}{16}}$

$= 6.837 \times 10^4$ செ.மீ / விநாடி.

300°K தேனும் 303°K தேனும் ஒத்த சராசரி திசை வேக வர்க்க மூலத்தைப் பெற்றிருந்தால்,

$$\sqrt{\frac{3RT_1}{16}} = \sqrt{\frac{3RT_2}{30}}$$

$$\sqrt{\frac{3R \times 300}{16}} = \sqrt{\frac{3RT_2}{30}}$$

$$\frac{300}{16} = \frac{T_2}{30}$$

$$\therefore \quad T_2 = \frac{300 \times 30}{16}$$

$$= 562°5C.$$

3. 0°C வெப்பநிலையிலும் 760 மி. மீ. அழுத்தத்திலும் 0.00009 கி/செமீ^{3} அடர்த்தியுடைய ஹைட்ரஜன் வாயுவின் சராசரி திசை வேக வர்க்க மூலத்தையும், சராசரி திசை வேகத்தையும் கணக்கிடுக.

சராசரி திசை வேக வர்க்க மூலம் $= \sqrt{\frac{3P}{d}} = \sqrt{\frac{3 \times 76 \times 13.59 \times 981}{0.00009}}$

$= 183800$ செ.மீ / விநாடி

சராசரி திசை வேகம் = 0.941 x சராசரி திசை வேக வர்க்க மூலம்

0.941 x 183800 = 173000 செ.மீ / விநாடி.

4. 17°C வெப்பநிலையிலும், 800 மி.மீ. அழுத்தத்திலும் குளோரின் மூலக்கூறுகளின் சராசரி திசை வேக வர்க்க மூலத்தின் மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

ஆய்வு நிலைகள்	திட்ப வெப்ப அழுத்த நிலைகள்
$P_2 = 800$ mm	$P_1 = 760$ mm
$V_2 = ?$	$V_1 = 22400$ ml
$T_2 = 17 + 273 = 290$ K	$T_1 = 273$ K

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{760 \times 22400}{273} = \frac{800 \times V_2}{290}$$

$$V_2 = \frac{760 \times 22400 \times 290}{800 \times 273}$$

$$= 22600 \text{ ml}$$

சராசரி திசை வேக வர்க்க மூலம் $= \frac{3PV}{M}$

$$= \frac{3 \times 80 \times 13.6 \times 981 \times 22600}{71}$$

$$= 3.19 \times 10^4 \text{ செ.மீ / விநாடி}$$

III. மோதல் பண்புகள்

1. நைட்ரஜன் மூலக்கூறின் விட்டம் 3.5×10^{-8} செ.மீ. ஒரு கனசதுர செண்டிமீட்டரிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை 2.7×10^{19} அதன் சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரத்தைக் கணக்கிடுக.

$$\text{சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் } \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2\,n}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2} \times 3.14 \times (3.5 \times 10^{-8})^2 \times 2.7 \times 10^{19}}$$

$$= 6.828 \times 10^{-6} \text{ செ.மீ}$$

2. ஒரு கனசதுர செ.மீட்டரிலிருக்கும் பென்சீன் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை $n = 2.7 \times 10^{19}$ அதன் சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் 2.2×10^{-3} பென்சீன் மூலக்கூறின் விட்டத்தைக் கணக்கிடுக.

$$\text{சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் } \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2\,n}$$

$$\therefore \sigma^2 = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,\lambda\,n}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2} \times 3.14 \times 2.2 \times 10^{-3} \times 2.7 \times 10^{19}}$$

$$= 3.803 \times 10^{-18}$$

$$\sigma = \sqrt{3.803 \times 10^{-18}}$$

$$= 1.95 \times 10^{-8} \text{ செ.மீ.}$$

3. திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையில், ஹைட்ரஜன் வாயுவின் சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் 16.65×10^{-6} செ.மீ. அதன் சராசரி திசை வேக வர்க்க மூலம் 18.46×10^{4} செ.மீ/விநாடி. அதன் மோதல் அடுக்கு நிகழ்வு எண்ணைக் கணக்கிடுக.

மோதல் அடுக்கு நிகழ்வு எண் என்பது ஒரு விநாடியில் நிகழும் மோதல்களின் எண்ணிக்கை.

$$Z = \frac{\text{திசை வேகம்}}{\text{மோதல் இடைவெளி தூரம்}}$$

$$= \frac{18.46 \times 10^{4}}{16.65 \times 10^{-6}}$$

$$= 1.109 \times 10^{10}$$

4. 0°C வெப்பநிலையில் ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறுகளின் மோதல் அடுக்கு நிகழ்வெண், சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக. அழுத்தம் 1 வளிமண்டலம் என்றும் மூலக்கூறு விட்டம் 2×10^{-8} செ.மீ. என்றும் விவரம் தரப்பட்டுள்ளது.

மூலக்கூறு விட்டம் $\sigma = 2 \times 10^{-8}$ செ.மீ.

வெப்பநிலை $T = 0 + 273 = 273K.$

O_2 மூலக்கூறு நிறை M = 32

0°c வெப்பநிலையிலும் ஒரு வளிமண்டல அழுத்தத்திலும் 22400 ச.செமீ கனஅளவுள்ள ஒரு மோல் வாயுவில் அவோகாட்ரோ எண்ணிக்கை கொண்ட மூலக்கூறுகள் இருக்கும். எனவே ஒரு க. செமீ வாயுவில் உள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை:

$$n = \frac{6.023 \times 10^{23}}{22400} = 2.7 \times 10^{19}$$

வாயு மாறிலி $R = 8.314 \times 10^{-7}$ ergs K^{-1} $mole^{-1}$

சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2\,n}$

$$= \frac{1}{1414 \times 3.142 \times (2 \times 10^{-8})^2 \times 2.7 \times 10^{19}}$$

$$= 2.1 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

மோதல் நிகழ்வு அடுக்கு எண் $Z = 2\,\sigma^2\,n^2\,\sqrt{\pi RT/M}$

$$= 2\,(2 \times 10^{-8})^2 \times (2.7 \times 10^{19})^2 \sqrt{\frac{3.142 \times 8.314 \times 10^7 \times 273}{32}}$$

$$= 1.4 \times 10^{28} \text{ / cc / sec.}$$

IV. ஆற்றல் சமப்பங்கீட்டு விதி

1. 300 K வெப்பநிலையில், ஓர் ஈரணு மூலக்கூறின் சராசரி உள்ளாற்றல் மதிப்பை, ஆற்றல் சமபங்கீட்டு விதியைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடுக.

சராசரி இடப்பெயர்ச்சி ஆற்றல்

$$\overline{\varepsilon_T} = 3 \times \frac{1}{2} kT = \frac{3}{2} kt$$

சராசரி சுழற்சி ஆற்றல்

$$\overline{\varepsilon_r} = 2 \times \frac{1}{2} kT = kt$$

சராசரி அதிர்வாற்றல் $\overline{\varepsilon_v} = (3N - 5) \times kT$

ஈரணு மூலக்கூறில் $N = 2$

அது நேர்கோட்டு அமைப்பைப் பெற்றுள்ளதால், கட்டின்மை எண் $(3N - 5)$

$$\varepsilon_v = (3N - 5) \times kT$$
$$= (3 \times 2 - 5) \times kT$$
$$= kT$$

மூலக்கூறின் சராசரி உள்ளாற்றல் $\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v$

$$= \frac{3}{2} kT + kT + kT$$

$$= \frac{7}{2} kT$$

போல்ட்ஸ்மன் மாறிலி $k = \frac{R}{N} = \frac{8.314}{6.023 \times 10^{23}}$

$$\therefore \overline{\varepsilon} = \frac{7}{2} \times \frac{8.314}{6.023 \times 10^{23}} \times 300 \text{ J}$$

$$= 1.45 \times 10^{-20} \text{ J}$$

2. ஆற்றல் சமப்பங்கீட்டு விதியைப் பயன்படுத்தி, 300 K வெப்பநிலையில் C_2H_6 மூலக்கூறின் சராசரி ஆற்றலையும், மோலார் ஆற்றலையும் கணக்கிடுக.

C_2H_6 மூலக்கூறு நேர்கோட்டு அமைப்பில்லாதது. இதில் N = 8.

∴ இடப்பெயர்ச்சி கட்டின்மை எண் = 3

சுழற்சி கட்டின்மை எண் = 3

அதிர்வு கட்டின்மை எண் = (3N-6) = (3 × 8-6) = 18.

எனவே மொத்த சராசரி ஆற்றல் = ε

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v$$

$$= (3 \times ½kT) + (3 \times ½kT) + 18kT$$

$$= 21 \text{ kT}$$

$$= 21 \times \frac{8.314}{6.023 \times 10^{23}} \times 300$$

$$= 8.7 \times 10^{-20} \text{ J}$$

ஒரு மோலுக்கான சராசரி ஆற்றல் $\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon} \times N$

$$= 8.7 \times 10^{-20} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ J}$$

$$= 52.39 \text{ kJ}$$

V. வெப்ப ஏற்புத் திறன்

ஒரு வாயுவின் கன அளவு மாறா நிலையில் வெப்ப ஏற்புத் திறன் $0.3138 \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1}$ அழுத்தம் மாறா நிலையில் வெப்ப ஏற்புத் திறன் $0.523 \text{ Jk}^{\text{K1}} \text{g}^{-1}$. வாயுவின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடுக ($R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). மூலக்கூறில் எத்தனை அணுக்கள் உள்ளன?

$C_v = 0.3138 \text{ JK}^{-1} \text{g}^{-1}$

$C_p = 0.523 \text{ JK}^{-1} \text{g}^{-1}$

$R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$

வாயுவின் மூலக்கூறு நிறை M

மோலார் வெப்பம் = மூலக்கூறு நிறை × வெப்ப ஏற்புத் திறன்

$\overline{C_p} = C_p \times M$

$\overline{C_v} = C_v \times M$

மேலும், $\overline{C}_p - \overline{C}_v = R$

$\therefore M(C_p - C_v) = R$

$$M = \frac{R}{C_p - C_v}$$

$$= \frac{8.314}{(0.523 - 0.3138)}$$

$$= 39.74\ g\ mol^{-1}$$

மூலக்கூறு எடை = 39.74

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{0.523}{0.3138} = 1.667$$

எனவே வாயு ஓரணு மூலக்கூறுகளைக் கொண்டது.

V. இறுகுதிறன் காரணக்கூறு

1. 0°c வெப்பநிலையிலும் 100 வ.ம. அழுத்தத்திலும் 10 மோல் CH_4 வாயுவின் கனஅளவைக் கணக்கிடுக. இந்த அழுத்த, வெப்ப நிலைகளில் Z = 0.783.

இறுகுதிறன் காரணக் கூறு $Z = \frac{PV}{nRT}$

$$\therefore V = \frac{ZnRT}{P}$$

$$= \frac{0.783 \times 10 \times 0.0821 \times 273}{100}$$

$$= 1.755 \text{ லிட்டர்.}$$

2. 200°c வெப்பநிலையிலும், 300 வம. அழுத்தத்திலும், CH_4 வாயுவின் கனஅளவு 0.138 லிட்டராகும். 0°c வெப்பநிலையிலும், 600 வம. அழுத்தத்திலும், அதன் கனஅளவு என்ன? முந்தைய சூழலில் அதன் இறுகு திறன் காரணக் கூறு 1.067 ஆகவும், பிந்தையச் சூழலில் 1.367 ஆகவும் உள்ளது.

முதல் சூழ்நிலையில் $Z_1 = \frac{P_1V_1}{n_1RT_1}$

அல்லது $P_1V_1 = Z_1 . n_1RT_1$

இரண்டாவது சூழ்நிலையில் $Z_2 = \frac{P_2V_2}{n_2RT_2}$

$P_2V_2 = Z_2 n_2 . RT_2$ ஆனால் $n_1 = n_2$

$$\therefore \frac{P_1V_1}{P_2V_2} = \frac{Z_1T_1}{Z_2T_2}$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 Z_2 T_2}{P_2 Z_1 T_1}$$

$$= \frac{300 \times 0.138 \times 1.367 \times 273}{600 \times 1.067 \times 473}$$

$$= 0.051 \text{ லிட்டர்.}$$

VII. வாண்டர் வால்ஸ் வாயுக்கள்

1. 27°cவெப்பநிலையில் 5 லிட்டர் கொள்ளளவுள்ள கலனில் 2 மோல் அமோனியா நிரப்பப்பட்டுள்ளது. (i) வாயு சீர்மைத் தன்மை கொண்டபோதும் (ii) சீர்மைத் தன்மையற்ற போதும், அதன் அழுத்தத்தைக் கணக்கிடுக. வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகள் $a = 4.17 \text{ atm. litre}^2 \text{ mole}^{-2}$. $b = 0.037 \text{ litre mole}^{-1}$.

(i) சீர்மை வாயுவாக இருந்தால், வாயுச் சமன்பாடு:

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{N}$$

$$= \frac{2 \times 0.0821 \times 300}{5}$$

$$= 9.85 \text{ atm.}$$

(ii) வாயு இயல்பு வாயுவாக இருக்கும் போது, வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு பயன்படும்.

$$\left(P + \frac{a\,n^2}{V^2}\right)(V - nb) = n\,RT.$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a\,n^2}{V^2}$$

$$= \frac{2 \times 0.0821 \times 300}{5 - 2 \times 0.037} - \frac{4.17 \times 2^2}{5^2}$$

$$= 9.33 \text{ atm.}$$

2. *வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி,* 15 atm. *அழுத்தத்தில், 3 மோல்* SO_2 *வாயு, 10 லிட்டர் கொள்ளளவுள்ள கலனில், எந்த வெப்ப நிலையில் இருக்கும் என்பதைக் கணக்கிடுக. வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகள்* $a = 6.7$ atm. litre^2 mole^{-2}. $b = 0.0564$ litre / mole *வாயு மாறிலி* $R = 0.082$ litre atm / deg / mole.

வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு

$$\left(P + \frac{a\,n^2}{V^2}\right)(V - nb) = n\,RT.$$

$$\left(15 + \frac{6.7 \times 3^2}{10 \times 10}\right)(10 - 3 \times 0.0564) = 3 \times 0.0821 \times T.$$

$$T = \frac{15.603 \times 9.8308}{3 \times 0.0821}$$

$$= 623.5 \text{ K.}$$

3. 1000 dm^3 கொள்ளளவுள்ள கலனில் 400 மோல் வாண்டர் வால்ஸ் வாயு நிரப்பப்பட்டுள்ளது. வாயுவின்

வெப்பநிலை - 400K.
அழுத்தம் - 90 atm.

வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலி $b = 0.02\ dm^3\ mole^{-1}$ 700 K வெப்ப நிலையில் வாயுவின் அழுத்தத்தைக் கணக்கிடுக.

T_1 வெப்ப நிலையில் அழுத்தம் P_1

T_2 வெப்ப நிலையில் அழுத்தம் P_2

எனவே, $$P_1 = \frac{nRT_1}{(V - nb)} - \frac{a n^2}{V^2}$$

$$P_2 = \frac{nRT_2}{V - nb} - \frac{a n^2}{V^2}$$

$$P_2 - P_1 = \frac{nR}{V - nb}(T_2 - T_1)$$

$P_1 = 90\ atm = 90 \times 101.3\ K\,Pa = 9117\ K\,Pa$; $T_1 = 400\ K$ $V = 1000\ dm^3$; $n = 400\ mol$; $R = 8.314\ dm^3\ K\,Pa\ k^{-1}\ mol^{-1}$, $T_2 = 700\ K$.

$$P_2 - 9117 = \frac{400 \times 8.314\ (700 - 400)}{(1000 - 400 \times 0.02)}$$

$$P_2 = 1005.7 + 9117$$

$$= 10122.7\ k\,Pa.$$

4. CO_2 வாயுவின் வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலி $b = 4.28 \times 10^{-2}$ litres $mole^{-1}$ CO_2 மூலக்கூறு உருண்டை வடிவமுடையதாயின், அதன் மூலக்கூறு விட்டத்தைக் கணக்கிடுக.

1 மோல் வாயுவிற்கு $b = 4 N v$

$$v = \frac{b}{4N} = \frac{0.0428}{4 \times 6.022 \times 10^{23}} \text{ லிட்டர்}$$

$$= 1.777 \times 10^{-26} \text{ லிட்டர்}$$

$$= 1.777 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

மூலக்கூறு உருண்டையாக இருந்தால்,

$$v = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \frac{4}{3} \pi \frac{\sigma^3}{8}$$

$$\sigma^3 = \frac{6v}{\pi} = \frac{6 \times 1.777 \times 10^{-23}}{3.143}$$

$$= 33.92 \times 10^{-24}$$

$$\sigma = \sqrt[3]{33.92 \times 10^{-24}}$$

$$= 3.24 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$= 3.24 \text{ A}^\circ$$

VIII. நிலைமாறு நிலை

1. 1 கிராம் மோல் CO_2 வாயுவின் வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகள் a = 3.609 × 10^6; b = 42.75. அதன் நிலைமாறு மாறிலிகளைக் கணக்கிடுக.

நிலைமாறு கனஅளவு V_c = 3 b

= 3 × 42.75 = 128.25 ml

நிலைமாறு அழுத்தம் P_c $= \frac{a}{27b^2}$

$$= \frac{3.609 \times 10^6}{27 \times (42.75)^2} = 73.2 \text{ atm}$$

நிலைமாறு வெப்பநிலை T_c $= \frac{8a}{27Rb}$

$$= \frac{8 \times 3.609 \times 10^6}{27 \times (0.0821 \times 1000) \times 42.75}$$

= 304.7 K

2. ஒரு வாயுவின் நிலைமாறு வெப்பநிலை 146°C நிலைமாறு அழுத்தம். 93.5 atm அதன் வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகளின் மதிப்புகளைக் கணக்கிடுக.

T_c = (146 + 27) k = 419 k

P_c = 93.5 atm

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$\frac{T_c}{P_c} = \frac{27b^2}{a} \times \frac{8a}{27Rb}$$

$$= \frac{8b}{R}$$

$$b = \frac{R \cdot T_c}{8P_c} = \frac{0.0821 \times 419}{8 \times 93.5} = 0.046 \text{ litre mol}^{-1}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$a = \frac{27 Rb \cdot T_c}{8}$$

$$= \frac{27 \times 0.0821 \times 0.046 \times 419}{8}$$

$$= 5.34 \text{ atm. litre}^2 \text{ mole}^{-2}$$

IX. ஒத்த நிலை விதி

1. ஒரு வாயுவின் குறுக்கப்பட்ட கனஅளவு 10.2., குறுக்கப்பட்ட வெப்பநிலை 0.7. அதன் நிலைமாறு அழுத்தம் 42 atm., எனில், வாயுவின் அழுத்தத்தைக் கணக்கிடுக.

குறுக்கப்பட்ட கனஅளவு $\varnothing = 10.2$

குறுக்கப்பட்ட வெப்பநிலை $\theta = 0.7$

நிலைமாறு வெப்பநிலை $P_c = 42$ atm

$$\left(\pi + \frac{3}{\varnothing^2}\right)(3\varnothing - 1) = 8\theta$$

$$\left(\pi + \frac{3}{(10.2)^2}\right)(3 \times 10.2 - 1) = 8 \times 0.7$$

$$\left(\pi + \frac{3}{104.04}\right)(30.6-1) = 5.6$$

$$\pi = \frac{5.6}{29.6} - 0.0288$$

$$0.1604 \text{ atm}$$

$$\pi + \frac{P}{P_c} = \frac{P}{42}$$

$$P = 0.1604 \times 42 = 6.736 \text{ atm}$$

2. 5 வளிமண்டல அழுத்தத்தில், 1 மோல் வாயு, 5 லிட்டர் கொள்ளளவு கொண்ட கலனில் இருக்கும்போது, அதன் குறுக்கப்பட்ட அழுத்தம், கனஅளவு, வெப்பநிலை ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக, அதன் நிலைமாறு அளவுகள் $T_c = 190.2K$, $V_c =$

0.0988 லி / மோல் P_c = 45.6 atm ஆக இருந்தால் வாயுவின் வெப்பநிலை என்ன?

$$\text{குறுக்கப்பட்ட அழுத்தம் } \pi = \frac{P}{P_c}$$

$$P = 5 \text{ atm}; \; P_c = 45.6 \text{ atm.}$$

$$\therefore \pi = \frac{5}{45.6} = 0.1096$$

$$\text{குறுக்கப்பட்ட கனஅளவு } \varnothing = \frac{V}{V_c}$$

$$V = 5; \; V_c = 0.0988$$

$$\varnothing = \frac{5}{0.0988} = 50.607$$

ஒத்த நிலை விதியின்படி,

$$\left(\pi + \frac{3}{\varnothing^2}\right) (3\varnothing - 1) = 8\theta$$

$$\left(0.1096 + \frac{3}{(50.607)^2}\right) (3 \times 50.607 - 1) = 8\theta$$

$$0.1099 \times 50.82 = 8\theta$$

$$\theta = \frac{0.1099 \times 50.82}{8}$$

$$= 2.089$$

குறுக்கப்பட்ட வெப்பநிலை $\theta = \frac{T}{T_c}$

$$T = \theta \times T_c$$

$$= 2.089 \times 190.2$$

$$= 397.3\ K$$

வினாக்கள்

1. வாயுக்களின் இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கையின் கருத்துக்கள் யாவை?

2. இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கையிலிருந்து, வாயு விதிகளையும் வாயுச் சமன்பாட்டையும் வருவிக்க.

3. வாயுவின் இயக்க ஆற்றலுக்கும் தனி வெப்பநிலைக்கும் உள்ள தொடர்பு யாது?

4. மாக்ஸ்வெல்லின் திசைவேகப் பங்கீட்டுச் சமன்பாட்டை வருவிக்க.

5. மாக்ஸ்வெல்லின் திசைவேகப் பங்கீடு பற்றிக் குறிப்பு வரைக. வரைபடத்தின் மூலம் மூலக்கூறு திசை வேகங்கள், வெப்பநிலையை உயர்த்தினால் எவ்வாறு மாறுகின்றன என்பதை விளக்குக.

6. மாக்ஸ்வெல்லின் திசைவேகப் பங்கீட்டுச் சமன்பாட்டை எழுதுக. அதனை ஆற்றல் பங்கீட்டிற்கு எவ்வாறு மாற்றிப்

பயன்படுத்தலாம்? ஆற்றல் பங்கீட்டு வளைகோடுகள் வரைந்து, வெப்பநிலையால் ஏற்படும் விளைவை விளக்குக.

7. வரையறுக்க: (i) மிகை நிகழ்தகவு திசைவேகம்
(ii) சராசரி திசைவேகம்
(iii) சராசரி திசைவேக வர்க்கமூலம்
இவற்றுக்கிடையே உள்ள விகிதத்தைக் கணக்கிடுக.

8. மோதல் எண், மோதல் அடுக்கு நிகழ்வெண் என்றால் என்ன? வெப்பநிலையாலும் அழுத்தத்தினாலும் மோதல் அடுக்கு நிகழ்வெண் எவ்வாறு பாதிக்கப்படும்?

9. மோதல் விட்டம் என்றால் என்ன?

10. சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரம் என்றால் என்ன? அதற்கான சமன்பாட்டை வருவி.

11. சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரத்திற்கும் பாகுநிலை குணகத்திற்கும் உள்ள தொடர்பு யாது?

12. பாகுநிலை குணகத்திலிருந்து மோதல் விட்டம் எவ்வாறு பெறப்படும்?

13. ஆற்றல் சம பங்கீட்டு விதி யாது? N அணுக்களைக் கொண்ட ஒரு மூலக்கூறுக்கு, (i) அது நேர்கோட்டமைப்பைப் பெற்றிருக்கும்போதும், (ii) நேர்கோடல்லாத அமைப்பைப் பெற்றிருக்கும்போதும், இடப்பெயர்ச்சி, சுழற்சி, அதிர்வு கட்டின்மை எண்களோடு சம்பந்தப்பட்ட ஆற்றல் மதிப்புகள் யாவை?

14. $C_p - C_v$ ஆகியவற்றுக்கிடையே உள்ள விகிதம், வேறுபாடு ஆகியவற்றின் மதிப்புகளைக் கொண்டு என்ன முடிவுகளை அறியலாம்?

15. சீர்மை நிலையிலிருந்து வாயுக்கள் விலகுவதன் காரணம் என்ன?

16. சீர்மை வாயுவிற்கும் இயல்பு வாயுவிற்கும் உள்ள வேறுபாடுகள் யாவை?

17. இயல்பு வாயுக்கள் (i) பாயில் விதி
(ii) சார்லஸ் விதி
(iii) அவோகாட்ரோ விதி
ஆகியவற்றிலிருந்து எவ்விதம் விலக்கமடைகின்றன என்பதைச் சுருக்கமாக விளக்குக.

18. குறிப்பு வரைக: (i) இறுகுதிறன் காரணக்கூறு
(ii) பாயில் வெப்பநிலை

19. வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டின் மூலம் வாயுச் சமன்பாட்டில் என்னென்ன திருத்தங்கள் கொண்டு வரப்பட்டுள்ளன?

20. n மோல்கள் கொண்ட ஒரு வாயுவிற்கு வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டை வருவிக்க.

21. வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகள் a, b ஆகியவற்றின் முக்கியத்துவம் என்ன? அவற்றின் அலகுகள் யாவை?

22. வெவ்வேறு வெப்ப, அழுத்த நிலைகளில் வாயுக்களின் செயற்பாடுகளை வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு எவ்வாறு விளக்குகிறது? சமன்பாட்டின் குறைகள் யாவை?

23. நிலைமாறு மாறிலிகள் யாவை? அவை எவ்வாறு நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன?

24. நிலைமாறு நிலையை ஆராய உதவிய ஆண்ட்ரூஸ் சோதனை என்ன?

25. வாண்டர் வால் மாறிலிகள் பின்வருவனவற்றுடன் கொண்ட தொடர்பை வருவிக்க: (i) நிலை மாறு மாறிலிகள்
(ii) பாயில் வெப்பநிலை
(iii) எதிர்மாறு வெப்பநிலை

26. $P_c V_c = 3/8\, RT_c$ என்ற சமன்பாட்டை வருவிக்க.

27. ஒத்த நிலை விதி என்றால் என்ன?

28. குறுக்கப்பட்ட வாயுநிலைச் சமன்பாடு யாது?

29. மூலக்கூறுகளுக்கிடையில் நிலவும் விசைகளைப் பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

30. வாயுக்களைத் திரவமாக்கத் தேவைப்படும் நன்னிலைகள் யாவை?

31. ஜூல்-தாம்ஸன் விளைவு என்றால் என்ன?
எதிர் மாறு வெப்பநிலை என்றால் என்ன?

32. காரணம் கூறுக: H_2, He, O_2 போன்றவை நிரந்தர வாயுக்கள்; ஆனால் NH_3, CO_2 போன்றவை ஆவிகள்.

33. வாயுக்களைத் திரவமாக்கும் தற்கால முறைகளை விவரிக்க.

கணக்குகள்

1. ஒரு வாயு 75 செ.மீ. அழுத்தத்தில் 1500 க.செ.மீ. கனஅளவைப் பெற்றிருந்தால் 1.5 வளிமண்டல அழுத்தத்தில் அதன் கனஅளவு என்ன?

(விடை: 987 க.செ.மீ)

2. 15°c வெப்பநிலையில் ஒரு வாயுவின் கனஅளவு 2.4 லிட்டரானால், 55°c வெப்பநிலையில் அதன் கனஅளவு என்ன?

(விடை: 2.196 மண்டலம்)

3. நுண்துளை கொண்ட ஒரு சுவரின் வழியே 180 க.செ.மீ. O_2 விரவிச் செல்ல 30 விநாடிகள் எடுத்துக் கொண்டது. அதே சுவரின் வழியே 400 க.செ.மீ. CO_2 விரவிச் செல்ல எவ்வளவு காலம் ஆகும்? O_2, CO_2 ஆகியவற்றின் மூலக்கூறு எடைகள் முறையே 32, 44 ஆகும்.

(விடை: 78.18 விநாடிகள்)

4. 427°c வெப்பநிலையில் SO_2 மூலக்கூறின் சராசரி திசைவேகம், மிகை நிகழ் திசைவேகம், சராசரி திசை வேக வர்க்க மூலம் ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

(விடை: $< c > = 48128$ cm / sec
$< c^2 >^{½} = 52240$ cm / sec
$C_P = 42628$ cm / sec)

5. திட்ட வெப்ப அழுத்தநிலையில் N_2 வாயுவின் சராசரி திசை வேக வர்க்க மூலத்தைக் கணக்கிடுக.

(விடை: 4.92×10^4 cm / sec)

6. திட்ட வெப்ப அழுத்தநிலையில் SO_2 பெற்ற சராசரி திசை வேக வர்க்கமூலத்தின் மதிப்பை எந்த வெப்பநிலையில் Cl_2 வாயு பெறும்?

(விடை: 302.9 K)

7. ஹீலியத்தின் மூலக்கூறு விட்டத்தின் மதிப்பு 0.22 nm. 10^{-6} torr அழுத்தத்திலும் 298 K வெப்பநிலையிலும் அதன் சராசரி மோதல் இடைவெளி தூரத்தைக் கணக்கிடுக. (போல்ட்ஸ்மன் மாறிலி k = 1.38×10^{-23} JK^{-1} molecule)

(விடை: 143.47 m)

8. Cl_2 வாயுவின் பாகுநிலை குணகம் 147.0 மைக்ரோபாய்ஸ். 1 atm அழுத்தத்திலும் 20°c வெப்பநிலையிலும் அளவிடப்பட்டது. Cl_2 மூலக்கூறுகளின் மூலக்கூறு விட்டத்தைக் கணக்கிடுக.

(விடை: 4.21×10^{-8} cm)

9. 1.32 dm^3 கொள்ளளவுள்ள கலனில் இருக்கும் CO_2 வாயு 48°c வெப்பநிலையில் ஏற்படுத்தும் அழுத்தத்தைப் பின்வரும் சமன்பாடுகளைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடுக.

(i) சீர்மை வாயுச் சமன்பாடு

(ii) வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு

வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகள்: $a = 3.59\ dm^6\ atm\ mol^{-2}$

$b = 0.0427\ d^3\ mol^{-1}$

(விடை: 19.9 dm; 18.56 atm)

10. 50 லி கொள்ளளவுள்ள கலத்தில் 5 மண்டல அழுத்தத்தில் 10 மோல் நீராவி உள்ளது. நீரின் $a = 5.46\ atm\ (litre/mole^2)$; $b = 0.031$ litre/mol எனில் அதன் வெப்பநிலையைக் கணக்கிடுக.

(விடை: 311.9 K)

11. வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டைப் பின்பற்றும் ஒரு வாயுவின் நிலைமாறு அழுத்தம் 73 atm; நிலைமாறு வெப்பநிலை - 37°c. வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகளின் மதிப்புகளைக் கணக்கிடுக. (R - 0.082 l atm / deg)

(விடை: $a = 3.591$

$b = 0.4269$)

12. ஒரு வாயுவின் வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலி $b = 50\ cm^3\ mol^{-1}$. அதன் நிலைமாறு அழுத்தம் 100 atm. அதன் நிலைமாறு வெப்பநிலையைக் கணக்கிடுக.

(விடை: 487.2 K)

13. ஒரு வாயுவின் வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகளின் மதிப்பு $a = 0.751\ dm^2\ mol^{-2}$; $b = 0.0226\ dm^3\ mol^{-1}$. நிலைமாறு மாறிலிகளின் மதிப்புகளைக் கணக்கிடுக.

(விடை: $V_c = 0.0678\ dm^3\ mol^{-1}$

$P_c = 54.5$ atm

$T_c = 120$ K)

14. ஒரு வாயுவின் நிலைமாறு மாறிலிகளாவன: P_c = 45.6 atm; V_c = 0.0987 dm mol^{-1}; T_c = 190.6K. வாயுவின் வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகளைக் கணக்கிடுக. மேலும், வாயு மூலக்கூறுகள் உருண்டை வடிவுடையனவாக மேற்கொண்டு, அவற்றின் ஆரத்தைக் கணக்கிடுக.

(விடை: b = 0.0329 dm^3 mol^{-1}
a = 1.333 dm^6 atm mol^{-2}
r = 2.35 A°)

15. (i) ஒத்த நிலை விதி (ii) சீர்மை வாயு விதி ஆகியவற்றைப் பயன்படுத்தி, 313 K வெப்பநிலையில் 1.07×10^{-4} m^3 கனஅளவுள்ள 1 மோல் வாயுவின் அழுத்தத்தைக் கணக்கிடுக. தரப்பட்டுள்ள விவரங்கள்: $V_c = 9.75 \times 10^{-5}$ m^3 mol^{-1}; Tc = 304 K; Pc = 73.97bar. R = 8.314 JK^{-1} mol^{-1}.

(விடை: ஒத்தநிலை விதி: P = 81.74 bar
சீர்மை வாயு விதி: P = 243.2 bar)

திருமதி. சுதா செளந்தீர பாண்டியன்

8. திரவ நிலை
(The Liquid State)

திரவ நிலை என்பது வாயு நிலைக்கும் திண்ம நிலைக்கும் இடைப்பட்டதொரு நிலையாகக் கருதப்படுகிறது. திண்மங்களின் சில பண்புகளையும், வாயுக்களின் சில பண்புகளையும் திரவம் தன்னகத்தே கொண்டுள்ளது. ஆனால் பெரும்பாலும் திரவங்கள், திண்மங்களைப் பெரிதும் ஒத்திருக்கின்றன. திரவங்களில் மூலக்கூறுகட்கிடையேயான ஒட்டிணைவு விசை (cohesive force) வாயுக்களைப் போலல்லாது வலுவுடன் இருப்பதால் திரவங்கள் ஒரு சுருங்கிய நிலையில் இருக்கின்றன. எனினும், படிகக் கூட்டில் மூலக்கூறுகள் நிலையான இடங்களில் அசையாமல் பொருந்தியிருப்பது போல் இருக்கக் கூடிய அளவு வலுவுடன் இல்லை. அதனால் தான் திரவங்கள் தமக்கென ஒரு கொள்ளளவைப் பெற்றிருப்பினும், வடிவமைப்பைப் பெற்றிருக்கவில்லை.

திரவங்களின் இயங்கு மூலக்கூறு உருப்படிவத்தின் படி

i) திரவங்கள் மூலக்கூறுகளாலானவை.

ii) திரவ மூலக்கூறுகள் நெருக்கமாகத் திரண்டிருக்கின்றன.

iii) மூலக்கூறுகட்கிடையே கணிசமான ஒட்டிணைவு விசைகள் உள்ளன.

iv) மூலக்கூறுகள் எப்போதும் ஒழுங்கற்று இயங்குகின்றன.

v) மூலக்கூறுகளின் சராசரி இயங்காற்றல் தனி வெப்பநிலைக்கு நேர்விகிதத்தில் உள்ளது.

திரவ மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நிலவும் விசைகள்

அ) ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு

சிறிய உருவளவும் அதிக எலக்ட்ரான்-கவர் ஆற்றலும் கொண்ட இரு அணுக்களுக்கிடையே பாலம் போல் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு விளங்குகிறது. X-H . . . . Y என்று ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு உண்டாவதை விளக்க முடியும். X, Y ஆகியவை அதிக எலக்ட்ரான்-கவர் தன்மை கொண்ட அணுக்களாகும். இவற்றுள்,

ஓரணுவுடன் சகபிணைப்பாலும் மற்றோர் அணுவுடன் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பாலும் ஹைட்ரஜன் பிணைக்கப்பட்டுள்ளது.

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு ஏற்பட நிபந்தனைகள்

1) அதிக எலக்ட்ரான்-கவர் தன்மையால் அணுக்களுக் கிடையே H-பிணைப்பு ஏற்படுகிறது.

2) மிகவும் சிறிய உருவளவு கொண்ட அணுக்கள் இப்பிணைப்பில் பங்கு கொள்கின்றன.

இந்த நிபந்தனைகளுக்குப் பொருத்தமான அணுக்கள் F, O, N ஆகியவை. இந்த அணுக்களைக் கொண்ட HF, H_2O, NH_3 ஆகிய மூலக்கூறுகளில் H-பிணைப்பு உள்ளது. ஹாலஜன்களுள் குளோரினுடைய எலக்ட்ரான்-கவர் ஆற்றல் நைட்ரஜனுடையதை ஒத்திருந்தாலும், அதன் உருவளவு பெரிதாக இருப்பதால் குளோரின் உள்ள சேர்மங்களில் H-பிணைப்பு ஏற்படுவதில்லை.

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு ஏற்படக் காரணம்

அதிக எலக்ட்ரான்-கவர் தன்மையுடைய அணுவுடன் ஹைட்ரஜன் பிணைக்கப்பட்டுள்ளபோது, பிணைப்பு எலக்ட்ரான்கள் அந்த அணுவை நோக்கி இழுக்கப்படும். அதனால் ஹைட்ரஜன் அணுவில் சிறிதளவு நேர்மின்னேற்றம் ஏற்படும். இதன் மூலம் மற்றொரு மூலக்கூறிலுள்ள எலக்ட்ரான்-கவர் தன்மையுடைய அணுவுடன் தொடர்பை ஏற்படுத்திக் கொள்ளும். எடுத்துக்காட்டாக, முனைவடையக் கூடிய மூலக்கூறான ஹைட்ரஜன் ஃபளுரைடில், ஃப்ளூரின் அணு ஹைட்ரஜனை விட அதிக எலக்ட்ரான்-கவர் தன்மையுடையது. எனவே H-F பிணைப்பு எலக்ட்ரான்கள் ஃபளூரினருகே அதிகமாக அடர்ந்திருக்கும். இதன் காரணமாக, மூலக்கூறு முனைவடைந்து, ஃப்ளூரின் எதிர்மின்னேற்றமும், ஹைட்ரஜன் நேர் மின்னேற்றமும் அடையும். நேர்மின் தன்மையுடைய ஹைட்ரஜனை, இதே போன்ற முனைவினால் எதிர்மின் தன்மை பெற்ற வேறொரு

மூலக்கூறிலுள்ள ஃப்ளூரின் ஈர்க்கும் இதன் விளைவாய் H- பிணைப்பு ஏற்படும்.

$$\ominus F - H^{\oplus} \ldots\ldots \ominus F - H^{\oplus}$$

↓

H - பிணைப்பு

ஹைட்ரஜன் அணு மிகச் சிறிதாய் இருப்பதாலும், அதன் அணுக்கரு, பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்களால் போதுமான அளவு மறைத்துத் திரையிடப்படாததாலும், பிற அணுக்களால் எளிதாக ஈர்க்கப்படுகிறது.

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் தன்மை

i) அது நிலை மின் தன்மையுடையது.

ii) முனைவடையும் மூலக்கூறுகளில் மட்டுமே ஏற்படும்.

iii) சகபிணைப்பை விட மிகவும் வலுக்குறைந்த பிணைப்பு

iv) இதன் பிணைப்பாற்றல் ஏறக்குறைய 5கி. கலோரி / மோல் ஆகும்.

v) ஹைட்ரஜனுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ள அணுவின் எலக்ட்ரான் கவர் தன்மை அதிகரிக்க அதிகரிக்க, ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு ஏற்படும் நாட்டமும் அதிகரிக்கும்.

மூலக்கூறு	எலெக்ட்ரோ நெகடிவ் அணு	எலெக்ட்ரோ நெகடிவ் மதிப்பு	பிணைப்பு ஆற்றல்
HF	F	4.0	6.8K cal/mole
H_2O	O	3.5	4.5K cal/mole
NH_3	N	3.0	3.4K cal/mole

H - அணுவின் எலக்ட்ரான் கவர் மதிப்பு 2.1

O, N ஆகிய அணுக்களை விட ஃப்ளூரின் அணுவே H - பிணைப்பை ஏற்படுத்திக் கொள்ள அதிக நாட்டமுடையது. மிக அதிக ஆற்றலுடைய வலுவான H - பிணைப்பு KHF_2 மூலக்கூறில் ஏற்படுகிறது.

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் விளைவுகள்

i) மூலக்கூறுகள் இணக்கமடைகின்றன.
ii) சில திரவங்களின் கொதிநிலைகள் அதிகமாயுள்ளன
iii) இணக்கமடைந்த மூலக்கூறுகளுள்ள திரவங்களின் ஆவியாகும் தன்மை குறைகிறது.

i) மூலக்கூறுகள் இணக்கமடைதல்

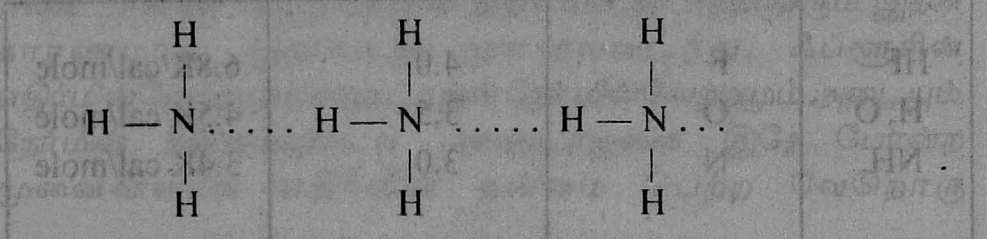
திரவ நிலையிலுள்ள H_2O, HF, NH_3 கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள், ஆல்கஹால்கள், ஃபீனால்கள் ஆகியவை ஹைட்ரஜன் பிணைப்பினால் இணக்கமடைந்த மூலக்கூறுகளாகும்.

ii) ஹைட்ரஜன் பிணைப்புடைய சேர்மங்களின் கொதிநிலை

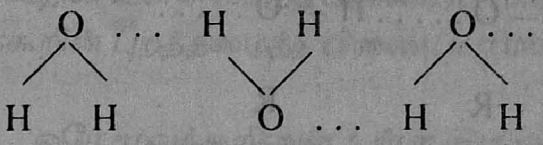
HF திரவத்தின் கொதிநிலை + 20^0c ஆகும். ஆனால் அதனை ஒத்த சேர்மங்களான HCl, HBr, HI ஆகியவற்றின் கொதிநிலைகள் குறைவு.

H — F . . . . . H — F . . . . .

PH_3, AsH_3, SbH_3 ஆகியவற்றுடன் ஒப்பிடும்போது NH_3 வின் கொதிநிலை அதிகமாகும்.



நீரின் கொதிநிலை 100°c S, Se, Te ஆகியவற்றின் ஹைடிரைடுகளின் கொதிநிலைகளை விட இது அதிகமாகும்.



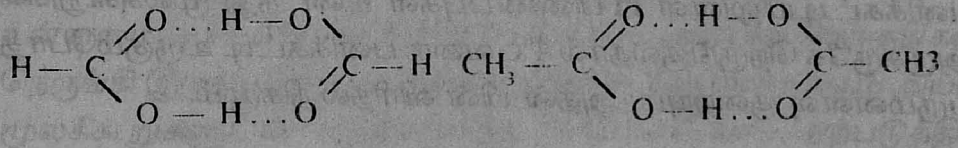
H-பிணைப்பினால் இணக்கமடைந்துள்ள மூலக்கூறுகளை H - பிணைப்பிலிருந்து விடுவித்து ஆவியாக்க அதிக ஆற்றல் தேவைப்படும்.

iii) திரவமாக இருக்கும் தன்மை

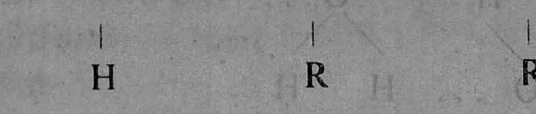
H_2O என்பது ஆக்ஸிஜனின் ஹைடிரைடாகும். ஆக்ஸிஜனுடன் VI தொகுதியில் உள்ள அடுத்த தனிமமான சல்பரின் ஹைடிரைடு H_2S வாயுவாக உள்ளது. ஆனால் H_2O திரவமாக உள்ளது. சல்பரை விட ஆக்ஸிஜனின் எலக்ட்ரான் கவர் தன்மை அதிகம். ஆகவே ஆக்ஸிஜனால் மட்டுமே H- பிணைப்பை ஏற்படுத்திக் கொள்ள முடியும். எனவே நீர் திரவமாகவும், H-பிணைப்பு இல்லாத H_2S வாயுவாகவும் உள்ளது.

iv) பிற விளைவுகள்

அ) ஃபார்மிக் அமிலமும், அசிட்டிக் அமிலமும் இரட்டை மூலக்கூறுகளாக இணக்கமடைந்துள்ளன. தனி ஃபார்மிக் அமில மூலக்கூறில், C-O பிணைப்பு நீளம் 1.43A°, C=O நீளம் 1.22 A°., O-H நீளம் 0.96 A°. இரட்டிப்பான மூலக்கூறில், C- O நீளம் 1.36A°., C = O நீளம் 1.25A°., O - H நீளம் 1.07A°., H-பிணைப்பினால் அருகிலுள்ள அணுக்களின் பிணைப்பு நீளங்களும் அதிகமாகும்.



ஆ) H-பிணைப்பினால் பல ஆல்கஹால் மூலக்கூறுகள் இணக்கம் அடைகின்றன.



கிளிசரால்வில் 3-OH தொகுதிகள் உள்ளதால் மூலக்கூறினுள் ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட H-பிணைப்புகள் ஏற்படுகின்றன. அதனால் கிளிசரால்வில் பாகுத்தன்மை அதிகம்.

ஆல்கஹால்களை விட ஃபீனால்களில் H-பிணைப்பு அதிக வலுவுடையது. ஏனெனில் ஆல்கஹாலில் உள்ள ஆக்ஸிஜனை விட, பென்சீன் வளையத்துடன் பிணைக்கப் பட்டுள்ள ஃபீனாலின் ஆக்ஸிஜனின் எலெக்ட்ரான் கவராற்றல் அதிகம்.

இ) திண்ம நிலையிலும் H_2O மூலக்கூறுகளுக்கிடையே H-பிணைப்பு உண்டு. பனிக்கட்டியில் ஒரு நான்முகி வடிவத்தின் மையத்தில் ஆக்ஸிஜன் அணுவும், அதன் நாற்புற மூலைகளில் H அணுக்களும் உள்ளன. இவற்றுள் இரண்டு சகபிணைப்பாலும், மற்றிரண்டு, H - பிணைப்பாலும் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. H-பிணைப்புகள் சகபிணைப்புகளை விட நீளமானவை. எனவே, பனிக்கட்டியில், கூடு போன்ற நான்முகி அமைப்புகளும், அவற்றிடையே நிறைய வெற்றிடமும் உள்ளன. அதனால் நீரின் அடர்த்தியை விடப் பனிக்கட்டியின் அடர்த்தி குறைவாகும். எனவே நீரின் மேற்பரப்பில் பனிக்கட்டி மிதக்கும்.

ஈ) பிற திண்மங்களைப் போல் வெப்பத்தினால் விரிவடையாது, பனிக்கட்டி 0^0c முதல் 4^0c வரை வெப்ப நிலையை உயர்த்தும்போது சுருங்கும். வெப்பநிலை உயரும்போது பனிக்கட்டியிலுள்ள H பிணைப்புகள் உடைந்து மூலக்கூறுகள் அருகருகே நெருங்குவதால் 4^0c வரை, பனிக்கட்டி உருகும்போது பருமனளவு குறையும்; அதன் பின் விரிதல் நிகழும்.

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் வகைகள்

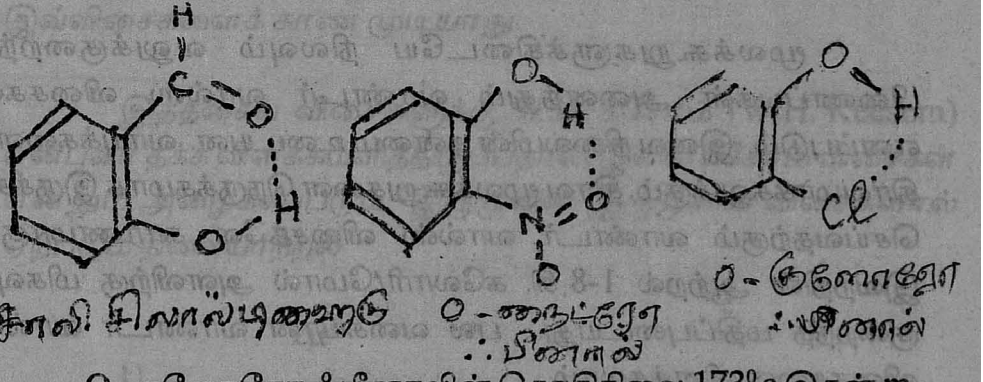
மூலக்கூறின் உள்ளமைந்த பிணைப்பு (intramolecular H-bonding)
மூலக்கூறின் புறத்தமைந்த பிணைப்பு (intermolecular H-bonding)

ஒரே மூலக்கூறினுள் உள்ள இரு எலக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் கொண்ட அணுக்களுக்கு இடையே ஏற்படும் H - பிணைப்பு மூலக்கூறின் உள்ளமைந்த பிணைப்பு எனப்படும்.

வெவ்வேறு மூலக்கூறுகளுக்கிடையே ஹைட்ரஜன் பாலமாகச் செயல்பட்டுப் பிணைப்பை ஏற்படுத்துமானால், அந்த H-பிணைப்பு மூலக்கூறின் புறத்தமைந்த பிணைப்பு எனப்படும்.

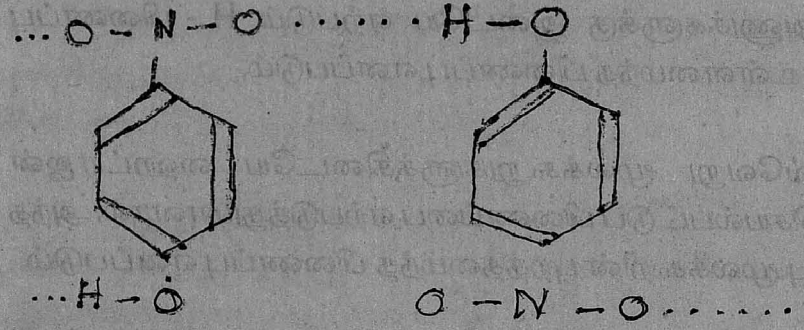
எடுத்துக்காட்டுகள்

மூலக்கூறின் உள்ளமைந்த பிணைப்பு



O-குளோரோ ஃபீனாலின் கொதிநிலை 173^{0}c இதன் m- மற்றும் p - ஐசோமர்களின் கொதிநிலைகள் முறையே 214^{0}c, 220^{0}c ஆகும். O-குளோரோ ஃபீனாலில் உள்ளமைந்த H-பிணைப்பு உள்ளதால் அயல் மூலக்கூறுகளுடன் புறத்தமைந்த H-பிணைப்பினை ஏற்படுத்திக் கொள்ள வாய்ப்பில்லை. எனவே இதன் கொதிநிலை குறைவு. m- மற்றும் p-ஐசோமர்களில் உள்ளமைந்த H- பிணைப்பு ஏற்படக் கூடிய அளவில் தொகுதிகள் நெருங்கி இருக்கவில்லை. ஆனால் அவை அருகிலிருக்கும் அயல் மூலக்கூறுகளுடன் புறத்தமைந்த H-பிணைப்பை ஏற்படுத்திக்

கொள்ளும். எனவே, H- பிணைப்பை முறித்து, மூலக்கூறுகளை ஆவி நிலைக்கு மாற்ற அதிக ஆற்றல் தேவைப்படும். அவ்வாறே சாலிஸிலால்டிஹைடு, O - நைட்ரோ ஃபீனால் ஆகியவற்றின் கொதிநிலையும் கரைதிறனும், அவற்றின் m - மற்றும் p - ஐசோமர்களின் கொதிநிலை, கரைதிறன் ஆகியவற்றை விடக் குறைவு.



புறத்தமைந்த H- பிணைப்பு

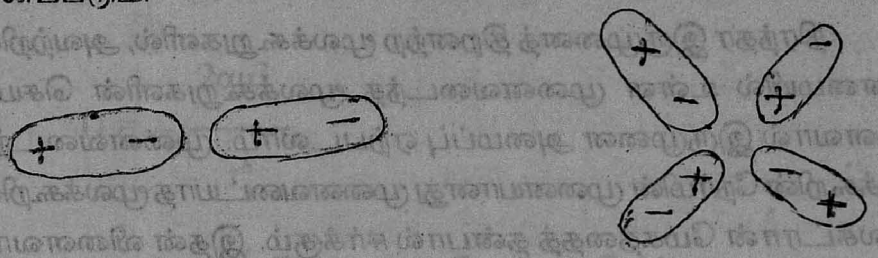
ஆ) வாண்டர் வால்ஸ் விசைகள்

மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நிலவும் வலுக்குறைந்த பிணைப்புகள் அனைத்தும் வாண்டர் வால்ஸ் விசைகள் எனப்படும். இவை நிலைமின் தன்மை உடையன. வாயுக்களைத் திரவமாக்கலுக்கும், திரவ மூலக்கூறுகளை நெருக்கமாக இருக்கச் செய்வதற்கும் வாண்டர் வால்ஸ் விசைகளே காரணமாகும். இவற்றின் ஆற்றல் 1-8 கி. கலோரி/மோல் அளவிற்கு மிகவும் குறைந்த மதிப்புடையது. பல வகையான வாண்டர் வால்ஸ் விசைகளை விளக்கலாம்.

1) இருமுனை - இருமுனை விசைகள் (நெறிப்படுத்தல் விளைவு - Orientation effect)

HCl, NH_3, H_2O போன்ற நிரந்தர இருமுனைதிருப்புத் திறன் கொண்ட மூலக்கூறுகள் நிலைமின் ஈர்ப்பு விசைகளால் ஒன்றை ஒன்று ஈர்க்கும். அவ்வமயம் மூலக்கூறுகளின் ஒத்த மின் முனைகள் ஒன்றை விட்டொன்று விலகியும், நேர்மாறான மின்

முனைகள் ஒன்றையொன்று நோக்கியுமிருக்குமாறு தம்மை நெறிபடுத்திக் கொள்வதால் இவ்விளைவு நெறிப்படுத்தல் விளைவு எனப்படும்.



மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயான இடைவெளி சற்று அதிகமிருப்பினும் இவ்விசைகள் அவற்றிடையே செயலாற்றும். முனைவுடைய பொருட்களின் கொதி நிலைகளைப் பாதிக்கும் காரணக் கூறுகளுள் இவ்விசையும் ஒன்றாகும். முனைவடைந்த பொருட்களை விட, பூஜ்ய இருமுனை திருப்புத் திறன் கொண்ட பொருட்கள் குறைவான கொதிநிலை, உருகுநிலையைப் பெற்றிருக்கும். பென்சீன், கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு போன்ற முனைவடையாத மூலக்கூறுகளை உடைய திரவங்களில் இவ்விசைகளைக் காண முடியாது.

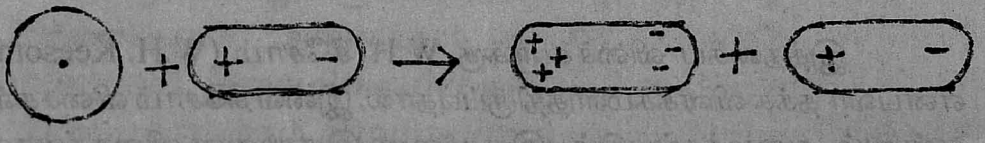
இத்தகைய விசைகளுக்கு W.H கீசோம் (W.H. Keesom) என்பவர் தக்க விளக்கமளித்திருப்பதால், இவை கீசோம் விசைகள் என்றும் அழைக்கப்படும். இருமுனை-இருமுனை விசைகளால் ஏற்படும் நிலையாற்றல்

$$U = -\frac{2\mu^4}{3r^6kt}$$

U - நிலையாற்றல்
μ - இருமுனை திருப்புத் திறன்
r - இருமுனைகளுக்கிடையே உள்ள இடைவெளி
k - போல்ட்ஸ்மேன் மாறிலி

2) இருமுனை -தூண்டப்பட்ட இருமுனை விசைகள் தூண்டல் விளைவு (Induction effect)

நிரந்தர இருமுனைத் திறனற்ற மூலக்கூறுகளில், அவற்றின் அண்மையில் உள்ள முனைவடைந்த மூலக்கூறுகளின் செயல் விளைவால் இருமுனை அமைப்பு ஏற்படலாம். முனைவடைந்த மூலக்கூறின் நேர்மின் முனையானது முனைவடையாத மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரான் மேகத்தைத் தன்பால் ஈர்க்கும். இதன் விளைவாக நடுநிலை மூலக்கூறில் இருமுனை அமைப்பு தூண்டப்படும். இவ்வாறு தூண்டப்பட்ட இருமுனை கொண்ட மூலக்கூறுகளுக்கும், ஏற்கெனவே இருமுனை கொண்ட மூலக்கூறுகளுக்கும் இடையே நிலவும் ஈர்ப்பு விசை இருமுனை-தூண்டப்பட்ட இருமுனை விசை எனப்படும். இவ்விளைவு தூண்டல் விளைவு எனப்படும்.



நடுநிலை மூலக்கூறு இருமுனை தூண்டப்பட்ட இருமுனை இருமுனை

எடுத்துக்காட்டாக, ஆல்கஹால் முனைவடைந்த மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட திரவம். கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு மூலக்கூறுகளில் நிரந்தர இருமுனை திருப்புத் திறன் கிடையாது. இரு திரவங்களையும் கலந்தால், எத்தில் ஆல்கஹால் மூலக்கூறுகளால் CCl_4, மூலக்கூறுகளில் இருமுனை தூண்டப்படும். இரு திரவங்களும் ஒன்றிலொன்று கலக்கும் செயல் இரண்டினிடையிலும் தூண்டல் விளைவால் ஏற்பட்ட ஈர்ப்பு விசைகள் நிலவுவதற்குச் சான்றாகும்.

P. டிபை (P. Debye) என்பவர் இதற்குத் தக்க விளக்கம் தந்திருப்பதால், இவ்விசைகளுக்கு "டிபை விசைகள்" என்றும் பெயர் உண்டு. டிபை விசைகளினால் ஏற்படும் நிலையாற்றல்

$$U = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}$$

μ - நிரந்தர இருமுனை திருப்புத் திறன்
α - நிரந்தர இருமுனையின் முனைவாக்கும் திறன்
r - இரு முனைகட்கிடையேயுள்ள இடைவெளி

3) உடனடி இருமுனை - தூண்டப்பட்ட இருமுனை விசைகள்: சிதறல் விளைவு (Instantaneous dipole - induced dipole forces : Dispersion effect)

முனைவடையாத மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட H_2,N_2,O_2, F_2 மற்றும் மந்த வாயுக்களான He, Ar, Xe ஆகியவற்றைக் கூட, தகுந்த சூழ்நிலைகளில் திரவமாக்க முடியும். மூலக்கூறுகளுக்கிடையே ஈர்ப்பு விசைகள் இருந்தால் மட்டுமே வாயுக்களைத் திரவமாக்க முடியும். ஆகவே முனைவடையாத வாயு மூலக்கூறுகட்கிடையே கூட ஈர்ப்பு விசைகள் நிலவுகின்றன என்ற கருத்தை ஃப்ரிட்ஸ் லண்டன் என்பவர் கூறினார்.

உடனடி இருமுனை தூண்டப்பட்ட இருமுனை

அணுவின் உட்கருவைச் சுற்றி எலெக்ட்ரான்கள், விரைந்து நகர்கையில் மூலக்கூறின் ஏதாவதொரு முனையில், எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி அதிகபட்சமாகிறது. அவ்வமயம் ஓர் உடனடி இருமுனை அல்லது ஊசலாடும் இருமுனை (Oscillating dipole) உண்டாகிறது.

இத்தகைய உடனடி இருமுனை ஏற்பட்ட மூலக்கூறின் செயல் விளைவால், அதன் அருகிலுள்ள மூலக்கூறில் இருமுனை தூண்டப்படுகிறது. உடனடி இருமுனை கொண்ட மூலக்கூறுக்கும் தூண்டப்பட்ட இருமுனை கொண்ட மூலக்கூறுக்குமிடையே ஈர்ப்பு விசை நிலவும். இவ்விசை லண்டன் விசை எனப்படும். ஊசலாடும் இருமுனை கொண்ட பொருளால் ஒளிச் சிதறல் ஏற்படுகிறது என்பதால், இந்த விளைவு சிதறல் விளைவு எனப்படும். சிதறல் விளைவினால் ஏற்படும் நிலையாற்றல்

$$U = -\frac{3h\upsilon\alpha^2}{4r^6}$$

υ - எலெக்ட்ரான் மேகத்தின் ஊசல் அதிர்வெண்
α - அணுவின் முனைவாக்கும் தன்மை
h - பிளாங்க் மாறிலி

முனைவடையாத மூலக்கூறுகளில் இருக்கக்கூடியவை இத்தகைய விசைகள் மட்டுமே. முனைவடையாத திரவங்களின் கொதிநிலைகள் குறைவாக இருக்கின்றன. கீசோம் விசைகளையும், டிபை விசைகளையும் விட லண்டன் விசைகள் வலுக்குறைந்தவை என்பதற்கு இதுவே சான்றாகும்.

4) ஓர் அயனிச் சேர்மத்தை முனைவடைந்த திரவத்தில் கரைக்கும் போது, கரைபொருளின் அயனிகளுக்கும், திரவ மூலக்கூறின் இருமுனைகளுக்கும் இடையே ஈர்ப்பு விசை தோன்றும். அயனிச் சேர்மங்கள் நீர்போன்ற கரைப்பான்களில் கரைவதற்கு இதுவே காரணம். அயனிகளுக்கிடையே உள்ள நிலைமின் விசைகள் முறிந்து அயனிகள் நீரால் சூழப்படும். அயனிகளுக்கும் தூண்டப்பட்ட இருமுனைகளுக்கும் இடையேயும் ஈர்ப்பு விசைகள் நிலவலாம். ஆனால் இந்த விசையினால் ஏற்படும் ஆற்றல் அயனிச் சேர்மத்தை முனைவடையாத கரைப்பானில் கரைக்கக் கூடிய அளவிற்கு வலுவானதல்ல.

திரவங்களின் பண்புகள்

A. வடிவமைப்பு

திரவங்களுக்குத் தமக்கென்று தனி வடிவம் கிடையாது. கொள்கலன்களின் வடிவங்களையே திரவங்கள் வடிவங்களாகக் கொள்கின்றன. இப்பண்பில் அவை தமக்கெனத் தனி வடிவம் கொண்ட திண்மங்களிலிருந்து வேறுபடுகின்றன.

B. கனஅளவு

கொள்கலனிலுள்ள இடமனைத்திலும் விரிந்து பரவி, தனக்கெனக் கனஅளவு இல்லாமலிருக்கும் வாயுவைப் போலல்லாமல், திரவங்கள் நிச்சயமான கன அளவைப் பெற்றுள்ளன. திரவ மூலக்கூறுகள் நெருக்கமாகப் பொதிந்து வைக்கப்பட்டுள்ளன. அவற்றிடையே வலுவான ஒட்டிணைவு விசைகள் உள்ளன. எனவே திரவம் எல்லா இடத்திலும் முழுவதுமாகப் பரவக்கூடிய தன்மையற்றது.

C. அடர்த்தி

திரவ நிலையிலுள்ள ஒரு பொருளின் அடர்த்தி, திண்ம நிலையிலுள்ள அதன் அடர்த்திக்கு ஏறத்தாழ சமமாக இருக்கும். ஆனால் வாயுநிலையில் இருப்பதைவிடத் திரவ நிலையில் அதன் அடர்த்தி பன்மடங்கு அதிகமாக இருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, திரவ நீரின் அடர்த்தி 0.999கி.செமீ^{3} ஆகும். நீராவியின் அடர்த்தி 0.000588 கி/செமீ^{3} ஆகும். வாயுநிலையில் மூலக்கூறுகள் நெருக்கமின்றி இருப்பதாலும் திரவநிலையில் அவை நெருக்கமாக இருப்பதாலும் இவ்வாறு உள்ளது.

D. அமுக்கப்படும் தன்மை (Compressibility)

மிக அதிக அழுத்தத்திலும்கூட திண்மங்களைப் போலவே, திரவங்களின் கன அளவும் குறைவதில்லை. ஆனால் வாயுக்களோ

குறைந்த அழுத்தத்தினால்கூட அமுக்கப்பட்டு அளவிற் சுருங்கும். வாயுக்களில் மூலக்கூறுகளிடையே உள்ள இடைவெளி அதிகம். எனவே அழுத்தத்தினால் அவை நெருங்கி வந்து சுருங்கும். ஆனால் திண்ம, திரவ நிலைகளில் மூலக்கூறுகளிடையே உள்ள இடைவெளி குறைவு. மேலும் கனஅளவு குறையுமாறு அவை சுருங்க முடியாது.

E. விரவுதல்

வாயுக்களை விடத் திரவங்கள் மிக மெதுவாக விரவுகின்றன. மூலக்கூறுகள் ஓரிடத்திலிருந்து மற்றோரிடத்திற்கு நகர்தலே விரவுதல் எனப்படும். வாயுநிலையில் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே உள்ள இடைவெளி அதிகமாக இருப்பதால், மூலக்கூறுகள் எளிதாக நகர்ந்து செல்லும். திரவ நிலையில் மூலக்கூறுகளிடையே உள்ள இடைவெளி குறைவாக இருப்பதால், அவை ஓரிடத்திலிருந்து மற்றோரிடத்திற்கு நகர்ந்து செல்லும்முன் வேறுபல மூலக்கூறுகளுடன் மோத நேரிடும். இத்தடைகளைக் கடந்து அவை நகர்ந்து செல்ல அதிக நேரமாகும்.

F. இயக்கம்

மூலக்கூறுகளுக்கிடையே உள்ள ஈர்ப்பு விசைகள் திரவங்களில் வலுவானவையாதலால், மூலக்கூறுகள் எளிதாக அசைந்து செல்ல இயலாது. வாயு நிலையில் மூலக்கூறுகட்கிடையே உள்ள பிணைப்பு வலுவற்றதாக இருப்பதனால், அவை இடையூறின்றி அசைந்து இயங்க வல்லன. திண்ம நிலையிலோ மூலக்கூறுகள் அசைவே இல்லாது ஒரே இடத்தில் நிலைத்திருக்கும்.

G. ஆவி அழுத்தம்

எளிதில் ஆவியாகும் தன்மையுடைய திரவமொன்றைத் திறந்து கலத்தில் வைத்திருந்தால், அதன் மேற் பரப்பிலிருக்கும் மூலக்கூறுகள் திரவப் பரப்பினின்றும் வெளியேறி ஆவிநிலைக்குச்

செல்லும். அவை திரவ நிலைக்கு மீண்டு வாரா. எனவே, ஆவியாகும் செயல் சமநிலையை அடையாமல் தொடர்ந்து நிகழும்.

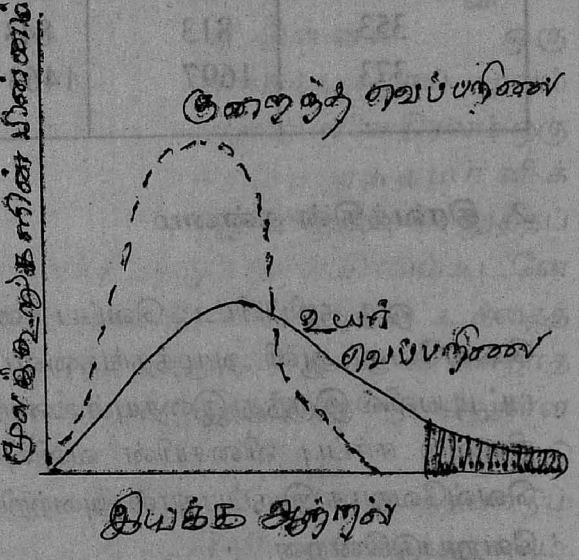
ஆனால் அதே திரவத்தை மூடிய கலத்தில் வைத்திருந்தால், திரவப் பரப்பிலிருந்து சில மூலக்கூறுகள் ஆவியாகச் செல்லும் அதே வேளையில், ஆவிநிலையிலிருந்தும் சில மூலக்கூறுகள் திரவ நிலைக்கு மீண்டு வரும். இச்செயல் ஆவி சுருங்குதல் (Condensation) எனப்படும். ஆரம்பத்தில் ஆவி சுருங்கும் வேகத்தைவிட ஆவியாகும் வேகம் அதிகமாக இருப்பினும், ஒரு கட்டத்தில் இரு வேகங்களும் சமமாகும். அந்நிலையே அமைப்பின் சமநிலையாகும். அமைப்பு சமநிலையில் இருக்கும்போது, ஆவி நிலையிலிருக்கும் மூலக்கூறுகள் திரவத்தின்மீது ஓர் அழுத்தத்தை ஏற்படுத்தும். ஒரு திரவமும் அதனுடைய ஆவியும் சமநிலையில் இருக்கும்போது, ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் திரவத்தின்மீது ஆவி ஏற்படுத்தும் அழுத்தம் ஆவி அழுத்தம் எனப்படும்.

ஆவி அழுத்தத்தைப் பாதிக்கும் காரணக் கூறுகள்

1. ஒரு திரவத்தின் ஆவி அழுத்தம் வெப்ப நிலையைச் சார்ந்தது. வெப்ப நிலை அதிகரித்தால் ஆவி அழுத்தமும் அதிகரிக்கும்.

காரணம்

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் மூலக் கூறுகளின் சராசரி இயக்க ஆற்றல் மாறிலியாக இருந்தாலும், எல்லா மூலக் கூறுகளும் சமமான ஆற்றலைப் பெற்றிருக்காது. வாயு நிலையிலுள்ளதைப் போன்று திரவ மூலக் கூறுகளிடையிலும் மிகக்



குறைந்த ஆற்றலில் இருந்து, மிக அதிக ஆற்றல் வரையிலான விரிபரப்பெல்லைக்குள் ஆற்றல் பங்கிடப்பட்டுள்ளது. திரவத்தின் மேற்பரப்பிலிருக்கும் அதிக ஆற்றலை உடைய மூலக்கூறுகள் மட்டுமே திரவப் பரப்பினின்றும் வெளியேறி ஆவிநிலைக்குள் புகும். வெப்ப நிலையை அதிகரித்தால், மேலும் பல மூலக்கூறுகளுக்கு ஆற்றலூட்டப்படும். எனவே ஆவிநிலைக்குச் செல்லும் உயர் ஆற்றலை உடைய மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும். சமநிலையில் திரவத்தின் பரப்பின் மீது அழுத்தத்தை ஏற்படுத்தும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் அதிகமாகும். இதன் விளைவாக வெப்ப நிலையை அதிகரித்தால் திரவத்தின் ஆவி அழுத்தமும் அதிகரிக்கும். வெவ்வேறு வெப்ப நிலைகளில் சில திரவங்களின் ஆவி அழுத்தங்களின் பட்டியல் கீழே தரப்பட்டுள்ளது.

வெப்ப நிலை k	torr அலகில் ஆவி அழுத்தம்				
	C_2H_5OH	CCl_4	$C_2H_5OC_2H_5$	C_6H_6	நீர்
273	12.2	32.9	185	25.3	4.6
308	104	176	760	149	42
350	690	760	2720	660	314
351	760	800	2870	710	327
353	813	843	3023	760	355
373	1697	1463	4953	1340	760

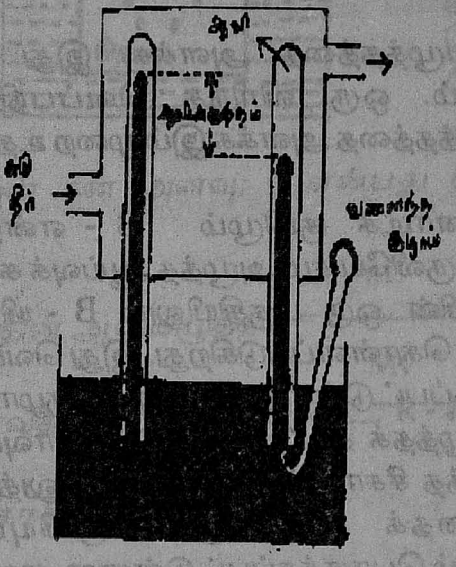
2. திரவத்தின் தன்மை

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் வெவ்வேறு திரவங்கள் வெவ்வேறு ஆவி அழுத்தங்களைப் பெற்றிருக்கும். மேற்கண்ட பட்டியலில் இருந்து இதையும் உணரலாம். மூலக்கூறுகட்கிடையே நிலவும் ஈர்ப்பு விசையின் வலிவு வெவ்வேறு திரவங்களுக்கு வெவ்வேறாக இருப்பதால் அவற்றின் ஆவி அழுத்தங்களும் வேறுபடுகின்றன.

ஆவி அழுத்தத்தை அளக்கும் முறைகள்

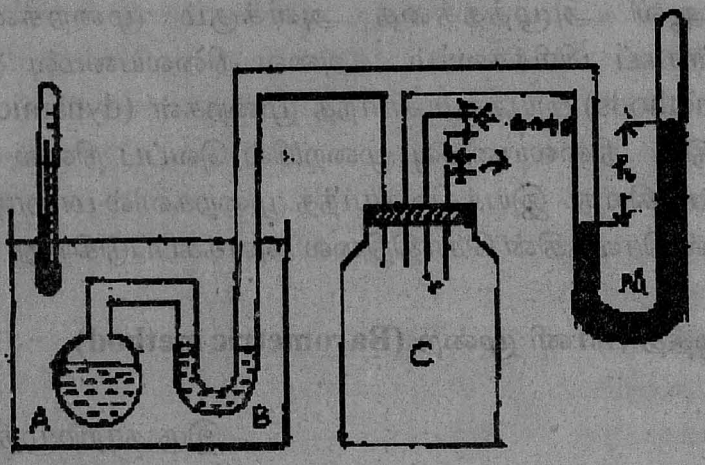
ஆவி அழுத்தத்தை அளக்கும் முறைகளை இரு வகைகளாகப் பிரிக்கலாம். அவை நிலையமைவு முறைகள், (Static methods) இயக்கம் சார்ந்த முறைகள் (dynamic methods) எனப்படும். நிலையமைவு முறையில் வெப்ப நிலை மாறாமல் காக்கப்படுகிறது. இயக்கம் சார்ந்த முறைகளில் மாறாத அழுத்த நிலையில் திரவத்தின் கொதிநிலை அளக்கப்படுகிறது.

காற்றழுத்த மானி முறை (Barometric method)



இரு காற்றழுத்த மானிக் குழாய்களில் பாதரசம் நிரப்பப்பட்டு, பாதரசத் தொட்டியில் கவிழ்த்து வைக்கப் படுகின்றன. இரு குழாய் களிலும் பாதரச மட்டங்கள் கீழிறங்க, மேலே வெற்றிடம் ஏற்படும். இரு குழாய் களும் சுடுநீர் உறையில் இடப் பட்டுள்ளன. ஒரு வளைந்த குழாய் மூலம் ஆய்வுக்குரிய திரவம் ஒரு காற்றழுத்த மானிக் குழாயினுள் செலுத்தப் படுகிறது. குழாய் சுடுநீரால் சூழப்பட்டிருப்பதால், திரவம் உடனே ஆவியாகி, மேலெழும்பி வெற்றிடத்தை நிரப்பி, பாதரச மட்டத்தைத் தன் அழுத்தத்தால் கீழே தள்ளும். பாதரச மட்டம் மாறாத நிலையடைந்ததும் அருகிலுள்ள காற்றழுத்த மானிக் குழாயிலுள்ள பாதரச மட்டத்துடன் ஒப்பிடப்படுகிறது இரண்டு மட்டங்களுக்குமிடையே உள்ள வேறுபாடு, ஆய்வு நடத்தப்படும் வெப்ப நிலையில் அளக்கப்பட்ட திரவத்தின் ஆவியழுத்தமாகும்.

சமஅழுத்த முறை (Isoteniscope method)

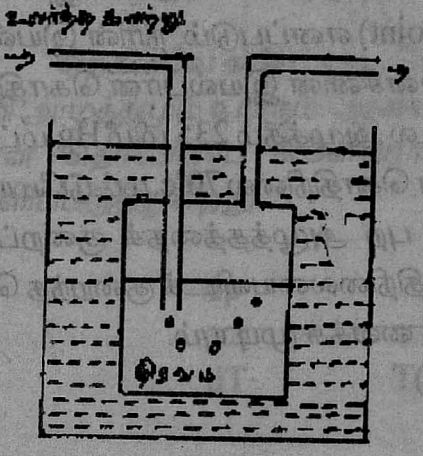


திரவங்களின் ஆவியழுத்தத்தை அளக்க, இது ஒரு துல்லியமான முறையாகும். ஒரு விரிந்த வெப்பநிலை வீச்செல்லைக்குள் ஆவி அழுத்தத்தை அளக்க இம்முறை உதவும்.

A - என்னும் கண்ணாடிக் குமிழும் B - என்னும் U - வடிவக் குழாயும் சேர்ந்த கருவியே சம அழுத்த ஆய்வுக் கருவி (ஐசோடெனிஸ்கோப்), A- யின் ஒரு பகுதியிலும் B - யிலும் ஆய்வுக்குரிய திரவம் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. இது வெப்பச் சீர்நிலைத் தொட்டியில் வைக்கப்பட்டுள்ளது. U - வடிவக் குழாயின் ஒரு முனை C - என்னும் அழுத்தக் கட்டுப்பாட்டுச் சீசாவுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. இந்த சீசாவில் காற்றைச் செலுத்தும் ஒரு குழாயும் அழுத்தத்தைக் குறைக்கும் கருவியுடன் இணைக்கப்பட்ட, ஒரு குழாயும் பொருத்தப்பட்டுள்ளன. எனவே அமைப்பில் அழுத்த ஏற்றத் தாழ்வுகள் ஏற்படாவண்ணம் C-கட்டுப்படுத்துகிறது. C-யுடன் பாதரச அழுத்தமானி M-இணைக்கப்பட்டுள்ளது. கருவியிலுள்ள காற்றை வெளியேற்றுவதன் மூலம் குறைந்த அழுத்தத்தில் A-யிலுள்ள திரவம் கொதிக்க வைக்கப்படுகிறது. திரவத்தின் ஆவியால் சம அழுத்தக் கருவியிலுள்ள காற்று வெளியேற்றப்படும். U - வடிவக் குழாயில் திரவ மட்டங்கள் சமமாக இராது. இப்போது காற்றை உட்செலுத்தி அழுத்தத்தை அதிகரித்து U - வடிவக் குழாயின் திரவ மட்டங்கள் சமமாக்கப்படுகின்றன. இச்செயலால் அழுத்த

மானியில் உள்ள குழாயில் பாதரச மட்டம் மாறுபடும். பாதரச மட்டங்களுக்கு இடையேயான வேறுபாடு h ஆய்வுக்குரிய திரவத்தின் ஆவியழுத்தத்தைக் குறிக்கும்.

3. இயக்கம் சார்ந்த முறை



ஆய்வுக்குரிய திரவம் வைக்கப்பட்டுள்ள கலம் வெப்பச் சீர்நிலைத் தொட்டியில் வைக்கப்பட்டுள்ளது. திரவத்தின் வழியே ஒரு மந்த வாயு செலுத்தப்படுகிறது. திரவத்தின் ஆவியால் பூரிதமடைந்த வாயு வெளிப் போக்குக் குழாய் வழியாக வெளியேறுகிறது. V என்பது உட்செலுத்தப் படும் வாயுவின் கன அளவு; m என்பது திரவத்தில் ஏற்படும் நிறை இழப்பு.

$$\text{திரவத்தின் ஆவியழுத்தம்} = \frac{m}{Mv} \times RT$$

M - திரவத்தின் மூலக்கூறெடை; R - வாயுமாறிலி

H. கொதி நிலை

ஆவியாதல் என்பது திரவத்தின் மேற்பரப்பில் மட்டும் நிகழ்கின்ற செயல். மேற்பரப்பிலுள்ள மூலக்கூறுகள் மட்டுமே இச்செயலில் பங்கேற்கும். ஆனால் கொதித்தல் என்பது திரவம் முழுமையாக ஈடுபடும் செயல்.

ஒரு திறந்த பாத்திரத்தில் திரவத்தைச் சூடேற்றினால், அதன் ஆவியழுத்தம் படிப்படியாக அதிகரிக்கும். ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையை எட்டியதும் திரவத்தின் ஆவியழுத்தம்

வளிமண்டல அழுத்தத்திற்ச் சமமாக இருக்கும். அவ்வமயம் திரவம் கொதிக்க ஆரம்பிக்கும். ஆகவே, திரவத்தின் ஆவியழுத்தம் திரவத்தின் மீது செயல்படும் புற அழுத்தத்திற்குச் சமமாக ஆகும். வெப்பநிலையே திரவத்தின் கொதிநிலை எனப்படும். புற அழுத்தம் ஒரு வளிமண்டல அழுத்தமாக (760 மிமீ Hg) இருக்கும்போது, திரவத்தின் கொதிநிலை அதன் இயல்பான கொதிநிலை (Normal boiling point) எனப்படும். நீரின் இயல்பான கொதிநிலை 100^0c (373K); பென்சீனின் இயல்பான கொதிநிலை 80^0c (353K) ஆகும். வளிமண்டல அழுத்தம் 235 மிமீ Hg மட்டுமே உள்ள மலைப்பகுதிகளில் நீரின் கொதிநிலை 70^0c மட்டுமேயாகும். திரவத்தின் மீது செயல்படும் புற அழுத்தத்தைக் குறைப்பதன் மூலம், அதன் இயல்பான கொதிநிலையைவிடக் குறைந்த வெப்ப நிலயில் திரவத்தைக் கொதிக்க வைக்க முடியும்.

ஆவியாதல் வெப்பம்

ஒரு திரவத்தை அதன் கொதிநிலையில் ஆவியாக மாற்றுவதற்கு வெப்பம் ஊட்டப்பட வேண்டும். இவ்வெப்பம் ஆவியாதல் வெப்பம் எனப்படும். ஒரு கிராம் நிறையுள்ள திரவத்தை, அதன் கொதிநிலையில் ஆவியாக மாற்றத் தேவையான வெப்பத்தின் அளவு உள்ளுறை ஆவியாதல் வெப்பம் (Latent heat of vapourisation) எனப்படும். ஒரு மோல் அளவுள்ள திரவத்தை, அதன் கொதிநிலையில் ஆவியாக மாற்றத் தேவையான வெப்பத்தின் அளவு மோலார் ஆவியாதல் வெப்பம் (ΔH_v) எனப்படும்.

வெப்பநிலையை அதிகரித்தால் ஆவியாதல் வெப்பத்தின் மதிப்பு குறையும்; நிலைமாறு வெப்பநிலையில் அதன் மதிப்பு பூஜ்யமாகும். திரவத்தின் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையேயான ஈர்ப்பு விசை வலுவுள்ளதாக இருந்தால் ஆவியாதல் வெப்பத்தின் மதிப்பு அதிகமாக இருக்கும். நீரின் ஆவியாதல் வெப்பம் $= 40.55 \text{ KJ mol}^{-1}$

ஆவியாதலின் எதிர்மறைச் செயல் ஆவி சுருங்குதல். ஆவியாதல் வெப்பத்திற்குச் சமமான மதிப்புள்ள வெப்பம் ஆவி சுருங்குதலின் போது அமைப்பிலிருந்து வெளியேற்றப்படும். இது ஆவி சுருங்குதல் வெப்பம் என்றழைக்கப்படும்.

ஆவி அழுத்தமும் வெப்ப நிலையும்

ஏற்கனவே கண்டபடி, வெப்பநிலை உயர்ந்தால் திரவத்தின் ஆவி அழுத்தமும் உயரும். ஆவியழுத்தத்திற்கும் வெப்ப நிலைக்கும் உள்ள தொடர்பை கிளேபரான் - கிளாஸியஸ் சமன்பாடு வெளிப்படுத்துகிறது.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_v - V_l)}$$

$\frac{dp}{dT}$ = வெப்ப நிலைக்கேற்ப ஆவியழுத்தம் மாறும் வேகம்.

ΔH_v = திரவத்தின் மோலார் ஆவியாதல் வெப்பம்.

V_v = ஆவியின் மோலார் கன அளவு

V_l = திரவத்தின் மோலார் கன அளவு

V_vயுடன் ஒப்பிடும்போது V_lன் மதிப்பு புறக்கணிக்கத்தக்கது.

இதன் தொகைப்படுத்திய வடிவம்

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.303R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

T_1 T_2 ஆகிய வெப்பநிலைகளில் திரவத்தின் ஆவி அழுத்தங்கள் முறையே P_1 P_2 ஆகும்.

ஆவியாதல் வெப்பமும் டிரௌட்டன் விதியும்

ஒரு திரவத்தின் மோலார் ஆவியாதல் வெப்பத்தையும், அதன் கொதிநிலையையும் தொடர்புபடுத்துவது டிரௌட்டனின் விதியாகும். கலோரி அலகில் குறிப்பிடப்படும் ஒரு திரவத்தின் மோலார் ஆவியாதல் வெப்பத்திற்கும், தனி வெப்ப நிலை அளவுகோலில் அளக்கப்பட்ட அதன் கொதிநிலைக்கும் இடையில் உள்ள விகிதம் ஒரு மாறிலியாகும். அதன் மதிப்பு ஏறத்தாழ $21\ \text{cal}\,\text{mol}^{-1}\,\text{deg}^{-1}$ ஆகும்.

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} = 21\ \text{cal}\,\text{mol}^{-1}\,\text{deg}^{-1}$$

வெப்ப இயக்க இயலில் $\Delta H_v / T$ என்பது மோலார் ஆவியாதல் (ΔS_v) என்ட்ரோபியைக் குறிக்கும். எனவே டிரௌட்டனின் விதியைப் பின்வருமாறு கூறலாம்: எல்லாத் திரவங்களுக்கும் அவற்றின் கொதிநிலைகளில் அவற்றின் மோலார் ஆவியாதல் என்ட்ரோபி ஒரு மாறிலியாகும். அதன் தோராய மதிப்பு $21\ \text{cal}\,\text{mol}^{-1}\,\text{deg}^{-1}$

விதியின் நிறைகளும் குறைகளும்

ஹெக்சேன், ஆக்டேன், பென்சீன், டொலுவீன், சைக்ளோ ஹெக்சேன், கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு போன்ற இணக்கமின்மையாத மூலக்கூறுகளை உடைய திரவங்கட்கு டிரௌட்டனின் விதி பொருந்துகிறது. நீர், எத்தில் ஆல்கஹால், அசிட்டிக் அமிலம், H_2, He ஆகியவற்றுக்குப் பொருந்துவில்லை.

திரவம்	ΔH_v Cals	கொதிநிலை K	டிரௌட்டன் மாறிலி
n-ஹெக்சேன்	6850	341.9	20
n-ஆக்டேன்	8360	398.6	20.96
பென்சீன்	7353	353.1	20.8
நீர்	9710	373	26
அசிட்டிக் அமிலம்	5820	391.3	14.8
ஹீலியம்	0.02	4	4.7
ஹைட்ரஜன்	216	20.5	10.5

நீருக்கும் எத்தில் ஆல்கஹாலுக்கும் டிரௌட்டன் மாறிலியின் மதிப்பு 21ஐ விட அதிகமாகும். ஏனெனில் இவற்றின் மூலக்கூறுகள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் இணக்கமடைந்துள்ளன. எனவே, திரவத்தை ஆவியாக்க மட்டுமல்லாது, ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளை முறிக்கவும் ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது. மூலக்கூறுகள் அதிக இருமுனைத் திருப்புத் திறன் உடையவை என்றாலும் ஆவியாக்கலுக்கு அதிக ஆற்றல் தேவைப்படும்

அசிட்டிக் அமிலமும் இணக்கமடைந்த மூலக்கூறுகளை உடைய திரவமாகும். அதன் டிரௌட்டன் மாறிலியின் மதிப்பு 14.8 மட்டுமே. அசிட்டிக் அமில மூலக்கூறுகள், மூலக்கூறு எடையின் மதிப்பு 60 என்று கொண்ட ஒற்றை மூலக்கூறுகள் என்று கருதப்பட்டால், கிடைக்கும் டிரௌட்டன் மாறிலியின் மதிப்பு 14.8 ஆகும். ஆனால், ஆவி அடர்த்தி அளவீடுகளெல்லாம் சான்று தரும்படியாக, அசிட்டிக் அமிலம் இரட்டை மூலக் கூறுகளாக இணக்கமடைந்துள்ளது. எனவே, அதன் மூலக்கூறு எடை சராசரியாக 100 இருக்கும். இதனைக் கணக்கீட்டிற்கு ஏற்றுக்கொண்டால், டிரௌட்டன் மாறிலியின் மதிப்பு ஏறக்குறைய 24.0 ஆகும். ஆவிநிலையில்கூட அசிட்டிக் அமிலத்தின் இணக்கப்பண்பு மாறாதிருத்தலால் இதன் மதிப்பு 26 அல்லது 28 ஆக அதிகரிப்பதில்லை.

H_2 , He ஆகியவற்றுக்கும் டிரௌட்டன் விதி பின்பற்றப்படவில்லை. அவற்றின் கொதிநிலைகள் மிகவும் குறைந்த மதிப்புடையவை என்பது அதற்குக் காரணமாக இருக்கலாம்.

டிரௌட்டன் விதியில் திருத்தம்

டிரௌட்டன் விதி மேலும் பரவலாகப் பயன்படும்படியாக ஹில்ட்பிராண்ட் (Hill brand) என்பவர் அதனைச் சீர்திருத்தினார். டிரௌட்டன் கூறியபடி, திரவங்களின் இயல்பான கொதிநிலையில் அவற்றின் ஆவியாதல் வெப்பத்தை அளக்காமல், எல்லாப் பொருள்களின் ஆவிகளும், ஒரு லிட்டர் கொள்ளளவில் சமமான மோல் எண்ணிக்கையைப் பெற்றிருக்கக்கூடிய வெப்ப நிலையில் அளக்க வேண்டும். அப்போது பலதரப்பட்ட பொருட்களுக்கும் $\Delta H_v /T$ ஒரு மாறிலியாக இருக்கும். ஆனால் இந்தத் திருத்தத்தினால்கூட, டிரௌட்டன் விதியின் எல்லாச் குறைகளையும் களைய முடியவில்லை.

I. உறைநிலை (Freezing point)

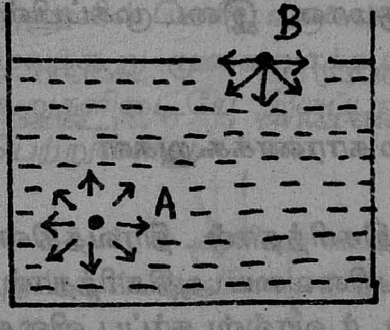
ஒரு திரவத்தைப் போதுமான அளவு குளிர வைத்தால், ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் அது திண்மமாக மாறும். மிகக் குறைந்த மதிப்புடையதாயிருப்பினும், திண்மங்களுக்கும் அளவிடக் கூடியதான ஆவியழுத்தம் உண்டு. திண்மத்தின் ஆவியழுத்தமும் திரவத்தின் ஆவியழுத்தமும் சமமாக இருக்கும்படியாக, இரு நிலைமைகளும் சமநிலையில் இருக்கும் வெப்பநிலை உறைநிலை எனப்படும். ஆனால் திண்மத்தின் ஆவியழுத்தமும் திரவத்தின் ஆவியழுத்தமும், அழுத்த மாற்றத்தால் வெவ்வேறு அளவுகளில் பாதிக்கப்படும். ஆகவே புற அழுத்தம் மாறினால் உறைநிலையும் மாறும். புற அழுத்தம் ஒரு வளிமண்டல அழுத்தமாக உள்ளபோது, திண்மத்தின் ஆவியழுத்தமும் திரவத்தின் ஆவியழுத்தமும் சமமாக ஆகும் வெப்பநிலையே திரவத்தின் இயல்பான உறைநிலை எனப்படும். நீரின் இயல்பான உறைநிலையான 273K வெப்பநிலையில் நீர், பனிக்கட்டி ஆகியவற்றின் ஆவியழுத்தத்தின் மதிப்பு 4.58 torr ஆகும்.

புற அழுத்தத்தை அதிகரிக்கும்போது திரவ சல்ஃபர் போன்ற சில திரவங்களின் உறைநிலை அதிகரிக்கும்; நீர் போன்ற சில திரவங்களின் உறைநிலை குறையும்.

உருகுதல் வெப்பம் (Heat of fusion)

ஒரு திண்மம் திரவமாக உருகும்போது, ஒழுங்கான முறையில் அடுக்கப்பட்டுள்ள அதன் மூலக்கூறுகள் சீர்குலைவதோடு, மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே உள்ள உறுதியான ஈர்ப்பு விசைகளும் வலிவு குன்றும். இதற்குத் தேவையான ஆற்றல் திண்மத்திற்கு ஊட்டப்பட வேண்டும். ஒரு திண்மத்தை அதன் உருகுநிலையில் திரவமாக மாற்றத் தேவையான வெப்பம் உருகுதல் வெப்பம் எனப்படும். ஒரு கிராம் அளவுள்ள திண்மத்தை அதன் உருகுநிலையில் திரவமாக மாற்றத் தேவையான வெப்பம் உள்ளுறை உருகுதல் வெப்பம் (Latent heat of fusion) எனப்படும். ஒரு மோல் அளவுள்ள திண்மத்தை அதன் உருகுநிலையில் திரவமாக மாற்றத் தேவையான வெப்பம் மோலார் உருகுதல் வெப்பம் ΔH_f எனப்படும். நீருக்கு மோலார் உருகுதல் வெப்பத்தின் மதிப்பு 6.25KJ/mol ஒரு மோல் திரவநீர் பனிக்கட்டியாக உறையும்போது, இதே அளவு வெப்பம் வெளியேற்றப்படும்.

J. புறப்பரப்பு இழுவிசை (Surface tension)



ஒரு திரவத்தின் உட்பகுதியிலிருக்கும் A என்ற மூலக்கூறை. அதைச் சூழ்ந்திருக்கும் மற்ற மூலக்கூறுகள் எல்லாத் திக்குகளிலும் சமமான விசை யுடன் கவர்ந்திழுக்கும். எனவே A மீது இவற்றின் இணைவாக்க விசை பூஜ்யமாகும். ஆனால் B என்ற மூலக்கூறு, திரவத்தின் மேற்பரப்பில் அமைந்துள்ளது. திரவத்தின் உட்புறம் அதன் அண்மையில் அமைந்துள்ள மூலக்கூறுகள் கவர்ந்திழுக்கும் விசை மட்டுமே இதன்மீது செயல்படும்.

மேற்பரப்பிலிருக்கும் எல்லா மூலக்கூறுகளும் இவ்வாறு உட்புற இழுவைக்கு உள்ளாகும். இவ்வாறாக, பரப்பின் தளத்திற்குச் செங்குத்தான திசையில், மூலக்கூறுகளை உள்ளிழுக்கும் வகையில், கீழ்நோக்கி ஒரு விசை செயல்படும். திரவத்தின் பரப்பு நெடுகிலும் ஓரலகு நீளக் கோட்டுக்குச் செங்கோணத்தில் இயங்கும் விசை திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசை எனப்படும். இது γ என்று குறிப்பிடப்படும்.

புறப்பரப்பு இழுவிசையின் காரணமாக, திரவங்கள் தமது புறப்பரப்பளவைக் குறைந்த பட்சமாக்கிக் கொள்ள நாட்டம் கொள்ளும். நீர்த்துளிகள் கோளவடிவம் பெற்றிருப்பது, நுண்துளைக் குழாயில் நீர்மட்டம் ஏறுவது, உலோகத் தகடுகளும் ஊசிகளும் நீரில் மிதப்பது ஆகிய செயல்கள் இழுவிசையின் காரணமாகவே நடைபெறுகின்றன.

புறப்பரப்பு இழுவிசையின் அலகு, CGS முறையில் டைன்ஸ் செமீ$^{-1}$ ஆகும். SI அலகில் இது Nm^{-1} ஆகும்.

புறப்பரப்பு இழுவிசையை திரவத்தின் மேற்பரப்பளவை ஓரலகு அதிகரிப்பதற்குத் தேவைப்படும் ஆற்றல் எனவும், புறப்பரப்பை ஓரலகு நீளத்திற்குத் தகர்ப்பதற்குத் தேவைப்படும் விசை எனவும் கூறலாம். இருவேறு நிலைமைகள் தொடுநிலைக்கு வரும்பொழுது, அவற்றின் இடைமுகப்பில் பரப்பிழுவிசை இயங்கும். திரவங்களுக்கு நிர்ணயிக்கப்படும் பரப்பிழுவிசை, திரவத்தின் பரப்பிற்கும் காற்றுக்குமான இடைமுகப்பின் இழுவிசை என்றே கருத வேண்டும்.

புறப்பரப்பிழுவிசையைப் பாதிக்கும் காரணக்கூறுகள்

1. வெப்ப நிலையை அதிகரித்தால் திரவத்தின் புறப்பரப்பிழுவிசை குறையும். வெப்பநிலையை அதிகரித்தால், மூலக்கூறுகளிடையே நிலவும் வாண்டர் வால்ஸ் ஈர்ப்பு விசை குறைவதே இதற்குக் காரணமாகும். ஒரு திரவத்தின் புறப்பரப்பிழு விசைக்கும் அதன் தனி வெப்ப நிலைக்கும் இடையிலுள்ள தொடர்பை ராம்சே-ஷீல்டு சமன்பாடு தருகிறது.

$$\gamma \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} = K(Tc - T - 6)$$

M - திரவத்தின் மோலார் நிறை; ρ - அதன் அடர்த்தி, Tc - நிலைமாறு வெப்பநிலை; K - மாறிலி.

2. திரவத்திலுள்ள மூலக்கூறுகளை இணைக்கும் விசை புறப்பரப்பிழுவிசை சார்ந்துள்ளது. மிகவும் அதிக அளவில் தன் மூலக் கூறுகளுக்கிடையே ஹைட்ரஜன் பிணைப்பை உடைய நீர், மற்றத் திரவங்களைக் காட்டிலும் அதிக புறப்பரப்பிழுவிசை மதிப்பைப் பெற்றுள்ளது. 293 K வெப்பநிலையில் அதன் மதிப்பு 7.275×10^{-2} Nm^{-1} தம்மிடமுள்ள பல ஹைட்ராக்ஸி தொகுதி களுக்கிடையே H-பிணைப்பை ஏற்படுத்திக்கொள்ளுவதால் கிளைக்கால், கிளிசராலும் அதிக புறப்பரப்பிழுவிசையைக் கொண்டுள்ளன. அவற்றின் மதிப்புகள் முறையே 293K வெப்ப நிலையில் 4.77×10^{-2} Nm^{-1} மற்றும் 6.52×10^{-2} Nm^{-1} ஆகும்.

3. எத்தில் அயோடைடு, எத்தில் புரோமைடு ஆகியவற்றின் புறப்பரப்பு இழுவிசை மதிப்புகள் முறையே 3.0×10^{-3} Nm^{-1} 2.4×10^{-2} Nm^{-1} ஆகும். எத்தில் அயோடைடின் புறப்பரப்பிழுவிசை மதிப்பு அதிகமாக இருப்பதற்கான காரணம் அயோடின் அணுவின் பெரிய உருவளவின் காரணமாக எத்தில் அயோடைடு மூலக்கூறு முனைவாக்கமடைந்து எத்தில் புரோமைடு மூலக் கூறுகளிடையே இருப்பதைவிட அதிக வலிமை விசைகளைப் பெற்றுள்ளது.

4. சில உப்புகளை நீரில் கரைத்தால், அதன் புறப்பரப்பிழுவிசை சற்றே உயரும்.

5. சமமான புறப்பரப்பிழுவிசை கொண்ட ஒரு திரவத்தை மற்றொரு திரவத்தினுள் கரைபொருளாகச் சேர்த்தால், திரவக் கலவையின் புறப்பரப்பிழுவிசை கரைபொருளின் அளவைப் பின்னத்திற்கு நேர்விகிதத்தில் மாறும்.

6. கரைபொருளான திரவத்தின் புறப்பரப்பிழுவிசை கரைப்பானுடையதை விட மிகக் குறைவாக இருந்தால், கரைப்பானின் புறப்பரப்பிழுவிசையை அதிக அளவில் குறைக்கக் கூடிய வகையில் கரைபொருள் அதன் புறப்பரப்பில் திரளும். சோப்புகள், சலவைக் கட்டிகள் (detergents) ஆகியவை புறப்பரப்பில் செயல்படும் பொருட்கள் எனப்படும்.

புறப்பரப்பு இழுவிசையை நிர்ணயித்தல்

தத்துகிக் கவர்ச்சி முறை (Capillary rise method)

அடிப்படைத் தத்துவம்

ஒரு கண்ணாடி நுண்துளைக் குழாயைத் திரவத்தினுள் நிறுத்தினால், திரவ மட்டம் அதனுள் உயர்ந்து, ஒரு குறிப்பிட்ட அளவில் நிலைத்திருக்கும். கண்ணாடியை நனைக்கக் கூடிய நீர் போன்ற திரவங்கள் மட்டுமே நுண்துளைக் குழாய்க்குள் புகுந்து ஏறும்; கண்ணாடியை நனைக்காத பாதரசம் போன்ற திரவங்களின் மட்டம் குழாயின் வெளியிலுள்ளதை விடத் தாழ்வாக இருக்கும். நுண்துளைக் குழாயினுள் இருக்கும் திரவத்தின் மட்ட அளவு அளக்கப்படும். திரவத்தின் அடர்த்தியும் நுண்துளைக் குழாயின் ஆரமும் அறியப்பட்டால், இவற்றின் மூலம் புறப்பரப்பு இழுவிசையைக் கணக்கிடலாம்.

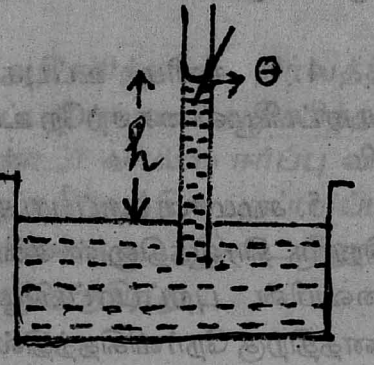
குழாயினுள் திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசையின் காரணமாக மேல்நோக்கி இயங்கும் விசை $=2\pi r\gamma \cos\theta$ டைன்கள்.

h - நுண்துளைக் குழாயினுள் உயர்ந்திருக்கும் திரவ மட்டத்தின் அளவு

r - நுண்துளைக் குழாயின் ஆரம்

d - திரவத்தின் அடர்த்தி

γ - புறப்பரப்பு இழுவிசை



θ- கண்ணாடிச் சுவருக்கும், அதனுள்ளிருக்கும் திரவத்தின் மேற்பரப்பிற்கும் இடையிலுள்ள தொடுகோணமாகும். (angle of contact)

குழாயினுள் ஏறியுள்ள திரவத்தின் எடையால்,

கீழ்நோக்கி இயங்கும் விசை = $\pi r^2 hdg$ (g - புவிஈர்ப்பு விசை)

திரவ மட்டம் ஒரு நிலையில் இருக்க வேண்டுமாயின், மேல்நோக்கி இயங்கும் விசையும் கீழ்நோக்கி இயங்கும் விசையும் சமமாக இருக்க வேண்டும். அத்தகைய சமநிலையில்,

$$2\pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 h d g$$
$$2 \gamma \cos \theta = r h d g$$

அதாவது $$\gamma = \frac{r h d g}{2 \cos \theta}$$

பெரும்பாலான திரவங்களுக்குத் தொடுகோணத்தின் மதிப்பு பூஜ்யமாகும்.

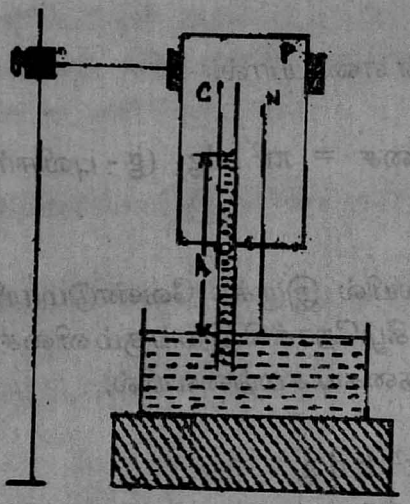
$\theta = O$ எனும்பொழுது, $\cos \theta = 1$

எனவே, $$\gamma = \frac{r h d g}{2}$$ டைன்கள் /செ. மீ.

மேலும் துல்லியமான அளவீட்டிற்கு, திரவ மேல்மட்டப் பிறைவடிவ விளிம்பிலிருக்கும் திரவத்தின் கன அளவையும் கருத்தில் கொண்டு, சமன்பாட்டில் திருத்தம் செய்யப்படுகிறது.

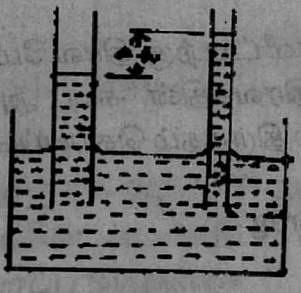
$$\gamma = \frac{(h + \frac{r}{3}) r d g}{2}$$ டைன்கள்/செமீ.

ஒற்றைக் குழாய் முறை



சீரான நுண்துளை கொண்ட குழாய் C ஒன்றின் ஆரம் நுண்ணோக்கி கொண்டு அளவிடப் படுகிறது. நுண்துளைக் குழாயும், கூர்முனை கொண்ட ஊசி N ஒன்றும், P என்னும் கண்ணாடித் தட்டின் மீது இணைத்துக் கட்டப்படுகின் றன. ஒரு முகவையில் வைக்கப் பட்டுள்ள நீருக்கு நேர்மேலாக, கண்ணாடித் தட்டு பிணைத்து வைக்கப்படுகிறது. நுண்துளை கொண்ட குழாய் நீரினுள் அமிழ்ந்திருக்குமாறும், ஊசி நீரின் முனையைத் தொட்டுக் கொண்டிருக்குமாறும் கண்ணாடித் தட்டு பொருத்தமான இடத்தில் அமைக்கப்படுகிறது. நுண்துளைக் குழாயினுள் நீர் ஏறியிருக்கும் h என்ற உயரம் மட்டமானியின் உதவியால் அளக்கப்படுகிறது. திரவத்தின் அடர்த்தி பைக்னோ மீட்டரின் உதவியால் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. இவற்றைக் கொண்டு புறப்பரப்பு இழுவிசை கணக்கிடப்படுகிறது.

இரட்டைக் குழாய் முறை



ஒற்றைக் குழாய் முறையில் புறப்பரப்பு இழுவிசையை நிர்ணயிக்க, நிறைய அளவில் திரவம் தேவைப்படும். சிறிதளவு திரவம் மட்டுமே இருக்குமானால், இரண்டு நுண்துளைக் குழாய்கள்

பயன்படுத்தப்படுகின்றன. r_1 , r_2 ஆகிய வெவ்வேறு ஆரங்களை உடைய நுண்துளைக் குழாய்களைத் திரவத் தொட்டியில் அமிழ்த்தினால் h_1, h_2 ஆகிய இரு வேறு உயரங்களுக்குத் திரவம் இரு குழாய்களினுள்ளும் புகுந்திருக்கும். திரவத்தின் அடர்த்தி ρ ஆகும். இரு குழாய்களிலும் உள்ள திரவ மட்டங்களின் வேறுபாடு Δh ஆகும்.

முதல் நுண்துளைக் குழாயில் திரவம் உயர்ந்திருப்பதன் அடிப்படையில், புறப்பரப்பு இழுவிசை

$$\gamma = \tfrac{1}{2} r_1 h_1 dg$$

அல்லது $$\frac{\gamma}{r_1} = \tfrac{1}{2} h_1 dg \quad \ldots\ldots (1)$$

இரண்டாவது குழாயில் திரவம் h_2 என்ற உயரத்திற்குப் புகுந்திருப்பதன் அடிப்படையில், புறப்பரப்பு இழுவிசை

$$\gamma = \tfrac{1}{2} r_2 h_2 dg$$

அல்லது $$\frac{\gamma}{r_2} = \tfrac{1}{2} h_2 dg \ldots\ldots (2)$$

சமன்பாடு (1) — (2)

$$\gamma \left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right] = \tfrac{1}{2} dg \ (h_1 - h_2)$$

$$= \tfrac{1}{2} dg \ \Delta h$$

$$\gamma = \frac{dg \Delta h}{2\left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right]}$$

ஒப்பீட்டு முறை

குழாயின் ஆரத்தை அளப்பதைத் தவிர்க்க, புறப்பரப்பு இழுவிசையின் மதிப்புத் தெரிந்த தண்ணீர் போன்ற திரவத்தின்

உயரத்தையும், ஆய்வுக்குரிய திரவத்தின் உயரத்தையும் ஒப்பிட்டுப் பார்த்து, திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசையைக் கணக்கிடலாம். h_1, h_2 என்பன இரண்டு உயரங்களாகவும் γ_1, γ_2 என்பன இரண்டு திரவங்களின் புறப்பரப்பு இழுவிசைகளாகவும் d_1, d_2 என்பன அவற்றின் அடர்த்திகளாகவும் இருந்தால்,

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{h_1 d_1}{h_2 d_2}$$

இந்தச் சமன்பாட்டில் γ_1 தெரிந்தால் γ_2 வைக் கணக்கிடலாம்.

துளி எடைமுறை

ஒரு நுண் துளையுள்ள குழாயின் நுனியில் திரவத் துளி உருவாகிறது. குழாயின் வெளிச் சுற்றில், புறப்பரப்பு இழுவிசையின் காரணமாக மேல் நோக்கி இயங்கும் விசை $= 2\pi r \gamma \cos \theta$

நுண்துளைக் குழாயின் சுற்றளவு $= 2\pi r$

திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசை - $= \gamma$

தொடுகோணம் $= \theta$

திரவத்தின் எடை, கிட்டத்தட்ட புறப்பரப்பு இழுவிசைக்குச் சமமாகும்போது திரவத்துளி கீழே விழும். துளி கீழே விழத் தயாராக இருக்கும் நிலையில், அதன் எடையின் காரணமாகக் கீழ்நோக்கி இயங்கும் விசையும், மேல்நோக்கி இயங்கும் விசையும் சமமாக இருக்கும். திரவத்துளியின் எடையின் காரணமாகக் கீழ்நோக்கி இயங்கும் விசை $= mg$.

திரவத்துளியின் நிறை $= m$

புவிஈர்ப்பு விசை $= g$.

மேல்நோக்கி இயங்கும் விசை $= 2\pi r \gamma \cos \theta$

தொடுகோணத்தின் மதிப்பு மிகச் சிறிதாகையால்,

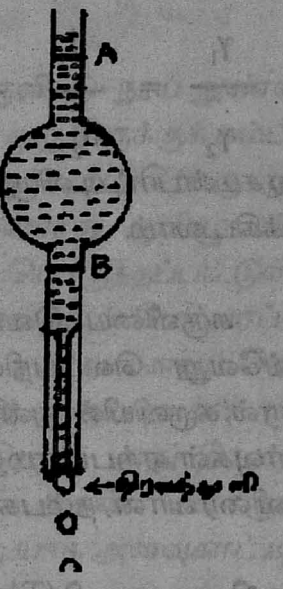
$\cos \theta = 1$

சமநிலையில், $2\pi r \gamma = mg$

நடைமுறையில் திரவத்துளியின் நிறை, மற்றொரு திரவத்தின் (நீரின்) துளியின் நிறையுடன் ஒப்பிடப்படுகிறது.

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

γ_1, γ_2 என்ற புறப்பரப்பு இழுவிசைகள் கொண்ட திரவங்களின் துளிகளின் நிறைகள் முறையே m_1, m_2 ஆகும். இதற்குப் பயன் படும் கருவி ஸ்டாலக்மோ மீட்டர் (Stalagmometer) எனப்படும். ஒரு கண்ணாடிக் குமிழின் மேற்புறம் ஒரு குழாயும், அடிப்புறம் நுண் துளைக் குழாயும் பொருத்தப் பட்டுள்ளன. ஆய்வுகள் தொடங்கப்படும் முன் குரோமிக் அமிலத்தாலும், வாலை வடிநீராலும் கருவி நன்கு கழுவப்படுகின்றது. பின்னர் A என்ற குறி வரை திரவம் நிரப்பப்படுகிறது. ஏற்கனவே எடையறியப்பட்ட ஒரு முகவையில் இக்கருவியிலி ருந்து 50 எண்ணிக்கையான திரவத்துளிகள் சேகரிக்கப்படுகின்றன. இவற்றின் எடை காணப்பட்டு, ஒரு துளியின் எடை m_1 கணக்கிடப்படுகிறது. கருவியிலுள்ள திரவம் நீக்கப்பட்டு, அதனுள் நீர் நிரப்பப்படுகிறது. அதே முறையில் ஒரு துளி நீரின் எடை m_2 கணக்கிடப்படுகிறது. திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசை γ_1 நீரின் புறப்பரப்பு இழுவிசை γ_2 எனில்,



$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

என்ற சமன்பாட்டிலிருந்து γ_1 மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

துளி எண்ணிக்கை முறை

கருவியில் A என்று குறிக்கப்பட்டுள்ள இடத்திலிருந்து B என்று குறிக்கப்பட்டுள்ள இடம் வரை திரவம், நீர் ஆகிய இரண்டும் அடுத்தடுத்து வடிக்கப்படுகின்றன. அவ்வாறு வடிக்கும்போது உண்டாகும் திரவத்துளிகளும், நீர்த்துளிகளும் எண்ணப்படுகின்றன. ஓரே கனஅளவு கொண்ட திரவமும் நீரும் n_1, n_2 ஆகிய எண்ணிக்கையில் துளிகளை உண்டாக்குமேயானால், $m = V\pi x d$ என்பதால்,

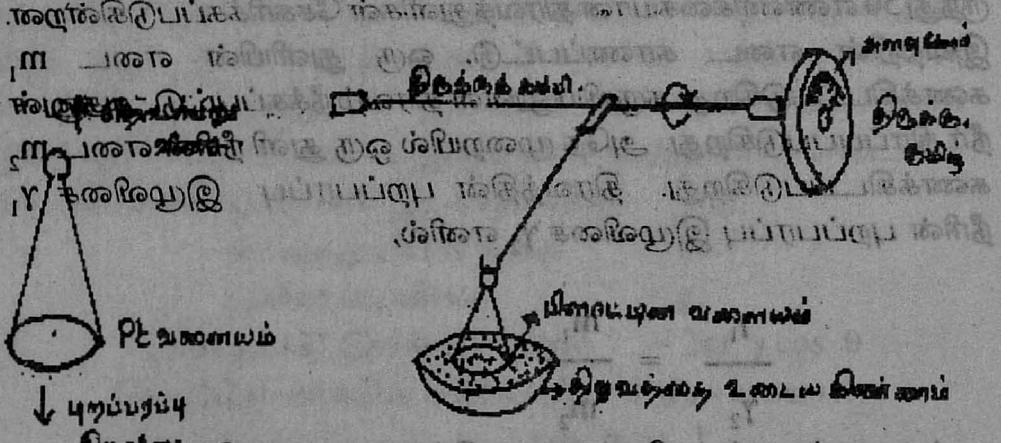
$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{d_1}{d_2} \cdot \frac{n_2}{n_1}$$

[d_1 d_2 திரவம், நீர் ஆகியவற்றின் அடர்த்திகள்]

என்ற சமன்பாட்டிலிருந்து திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசையைக் கணக்கிடலாம்.

கருவியை வெப்பச் சீர்நிலைத் தொட்டியில் வைத்து, வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் அளவீட்டை நிகழ்த்தலாம். ஆனால், கருவியின் நுனி மிகவும் தூய்மையாகவும், ஆய்வின்போது அதிர்வுகள் ஏற்படாமலும் பார்த்துக் கொள்ளப்பட்டால், இது ஒரு விரைவான, நம்பகமான அளவீட்டு முறையாகும்.

நுண்விசை மானி (Tensiometer or Torsion Balance)



ஒரு திரவத்தின் மேற்பரப்பில் தொடு நிலையிலிருக்கும் ஒரு பிளாட்டினம் வளையத்தைத் திரவத்தின் தொடர்பிலிருந்து விடுபடச் செய்யத் தேவையான விசை அளக்கப்படுகிறது. இந்தத் தொடர்பறு விசை (detatchment force) F, வளையத்தின் சுற்றின்மீது புறப்பரப்பிழு விசையால் ஏற்படும் கீழ்நோக்கி இயங்கும் விசைக்குச் சமமாகும்

$F = 4\pi R\gamma$

γ - திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசை

R - வளையத்தின் ஆரம்

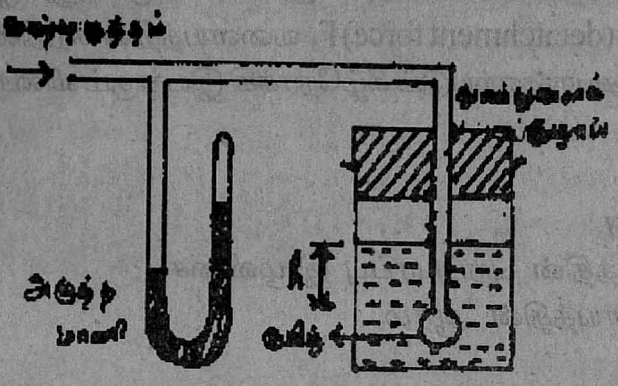
இதற்குப் பயன்படுத்தப்படும் கருவி, டு-நூய் நுண்விசை மானி (du Nouy tensio meter) எனப்படும். ஒரு திருக்குக் கம்பியின் ஒரு முனை நிலையாகக் கட்டப்பட்டிருக்க, மற்றொரு முனை திருக்குக் குமிழுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. குமிழுடன் ஓர் அளவுகோல் மீது அசையும் அளவுகாட்டி பொருத்தப்பட்டுள்ளது. ஒரு கிண்ணத்தில் வைக்கப்பட்டுள்ள திரவத்தின் மேற்பரப்பைத் தொட்டுக் கொண்டிருக்குமாறு பிளாட்டின வளையம் தொங்க விடப்பட்டுள்ளது. திருக்குக் குமிழைத் திருப்புவதன் மூலம், வளையம் மேல் நோக்கி இழுக்கப்படுகிறது. அது திரவத்தின் தொடர்பிலிருந்து விடுபடும்போது, அதன் பொருட்டுச் செலுத்தப்பட்ட விசையின் அளவு, நேரடியாக அளவுகாட்டியின் மூலம் அளவுகோலில் காட்டப்படும். பின்,

$F = 4\pi R\gamma$

என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி புறப்பரப்பு இழுவிசை கணக்கிடப்படுகிறது.

அதிகபட்சக் குமிழ் அழுத்தமுறை (Maximum Bubble Pressure Method)

ஆய்வுக்குரிய திரவத்தினுள் அமிழ்ந்திருக்கும் நுண்துளைக் குழாய் வழியே காற்றழுத்தம் செலுத்தப்படுகிறது. நுண்துளைக்



குழாயின் நுனியில் குமிழ் தோன்று கிறது. குமிழ் மெதுவாகப் பெரி தாகி, அரைக் கோள வடிவம் பெறும். குமிழ் உடையும் தறு வாயில், அழுத்த மானியில் அழுத் தத்தின் அளவு காணப் படுகிறது. நுண் துளைக் குழாயின் நுனியில் குமிழை உருவாக்கத் தேவை யான அதிகபட்ச அழுத்தத்திற்கு இது சமமாகும். குமிழ் உடையும் தறுவாயில், அதிகபட்ச அழுத்தம் Pயினால் ஏற்பட்ட விசை, அதற்கு நேரெதிரான நீர்நிலையழுத்தத்திற்கும் P_h துளைச் சுற்றளவில் இயங்கும் புறப்பரப்பு இழுவிசைக்கும் சமமாக இருக்கும்.

$P\pi r^2 = P_h\pi r^2 + 2\pi r\gamma$

r - நுண்துளைக் குழாயின் ஆரம்

d - திரவத்தின் அடர்த்தி

h - நீர்மட்டம்

γ - புறப்பரப்பு இழுவிசை

மேற்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து,

$P = P_h + 2\gamma/r$

ஆனால் $P_h = hdg$

g - புவிஈர்ப்பு விசை

எனவே $P = hdg + 2\gamma/r$

இவற்றுள் P, h, d, r ஆகியவற்றை அளந்தறிந்து γ மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

K. மோலார் கன அளவு

ஒரு கிராம் மூலக்கூறு நிறையுள்ள பொருளின் கன அளவு மோலார் கன அளவு எனப்படும்.

மோலார் கன அளவு $V = M/D$

M - மூலக்கூறு நிறை
D - திரவத்தின் அடர்த்தி

கோப் (Kopp) என்பவர் பல திரவங்களின் மோலார் கன அளவுகளை, அவற்றின் கொதிநிலைகளில் நிர்ணயித்தார். அம்மதிப்புகளில் ஓர் ஒழுங்குணர்வு இருப்பதைக் கண்டறிந்தார்.

i) மெத்தில் புரோப்பியனேட், எத்தில் அசிட்டேட், புரோப்பைல் ஃபார்மேட் ஆகியவை ஒத்த மதிப்புகளைப் பெற்றிருந்தன.

ii) கரிமப்படி வரிசைகளில், அடுத்தடுத்த சேர்மங்களிடையே காணப்படும் மோலார் கன அளவு வேறுபாடுகள் மாறா மதிப்பைப் பெற்றுள்ளன.

இதிலிருந்து, ஒவ்வொரு அணுவும் தொகுதியும் ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையான மோலார் கன அளவை உடையதாக இருக்கலாம் எனக் கருதப்பட்டது. இதனடிப்படையில் கோப் ஒரு விதியை வகுத்தார். அதன்படி, ஒரு திரவத்தின் மோலார் கன அளவு, அதில் அடங்கியுள்ள அணுக்களின் அணுக் கன அளவுகளின் கூட்டுத் தொகைக்குச் சமமாகும்.

மேலும், மோலார் கன அளவின் மதிப்பு, மூலக்கூறின் வடிவம் அல்லது அமைப்பையும் சார்ந்துள்ளது எனக் கண்டறியப்பட்டது. இவ்விதமாக, மோலார் கன அளவு ஒரு கூட்டுத் தொகையையும் அமைப்பையும் சார்ந்த பண்பு

என்றறியப்படுகிறது. மோலார் கன அளவின் மூலம் சில திரவ மூலக்கூறுகளின் அமைப்புகள் தீர்மானிக்கப்பட்டன. இருப்பினும் பல மூலக்கூறுகளுக்கு, கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகளும் நடைமுறை மதிப்புகளும் ஒத்து வரவில்லை. எனவே மூலக்கூறு அமைப்புகளைத் தீர்மானிக்க, பாரக்கர் என்றும் பண்பு வரையறுக்கப்பட்டது.

L. பாரக்கர் (Parachor)

இது சக்டன் (Sugden) என்பவரால் அறிமுகம் செய்யப்பட்ட கூட்டுத் தொகையையும் அமைப்பையும் சார்ந்த பண்பாகும். மோலார் கனஅளவை விட, பாரக்கர் அதிகப் பயனுள்ள பண்பாகும்.

$$P = \frac{M}{D - d} \gamma^{1/4}$$

P - பாரக்கர்
M - திரவத்தின் மூலக்கூறுநிறை
γ - திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசை
D - திரவத்தின் அடர்த்தி
d - ஆவியின் அடர்த்தி

சாதாரண வெப்ப நிலைகளில், திரவத்தின் அடர்த்தியுடன் ஒப்பிடும்போது, ஆவியின் அடர்த்தி புறக்கணிக்கத் தக்கதாகும்.

$$\text{எனவே } P = \frac{M}{D} . \gamma^{1/4}$$

ஆனால், M/D = V, மோலார் கனஅளவு

இழுவிசை ஓரலகாக இருக்கக்கூடிய வெப்பநிலையில் அதனது கன அளவிற்குச் சமமான மதிப்புடைய பண்பாகும்.

மூலக்கூறு அமைப்புகளைத் தீர்மானிக்க பாரக்கர் மதிப்புகள் உதவும்.

M. பாகுத்தன்மை (Viscosity)

ஒன்றின் மீதொன்றாக அடுக்கப்பட்ட மூலக்கூறு அடுக்குகளைக் கொண்டதாக ஒரு திரவம் கருதப்படும். திரவம் நகரும்போது ஓர் அடுக்கு மற்றொரு அடுக்குடன் உராய்வதால் திரவத்தின் இயக்கத்திற்குத் தடை ஏற்படும். திரவத்தின் பாகுத்தன்மை என்பது அடுக்குகளிடையே உராய்வினால் ஏற்படும் தடைக்கு ஓர் அளவுகோலாகும்.

ஒரு கண்ணாடித் தட்டின் மீது பாய்ந்து ஓடும் திரவத்தை ஆராய்ந்தால், கண்ணாடித் தகட்டை ஒட்டிய அடுக்கு நிலையாக இருக்கும். இந்த அடுக்கின் திசைவேகம் பூஜ்யமாகும். (v = 0) அதன் மீதிருக்கும் அடுக்குகள் படிப்படியாக அதிகரித்தும் திசைவேகங்களுடன் நகரும். dx என்ற சிறு இடைவெளியில் நகரும் இரு

அடுக்குகளிடையே உள்ள திசை வேக வேறுபாடு dv. இரு அடுக்குகளுக்குமிடையே செயல்படும் உராய்வு விசை (frictional force) A என்ற பரப்பளவிற்கும் dv எனும் திசைவேக வேறுபாட்டிற்கும் நேர் விகிதத்திலும், இரு அடுக்குகளுக்குமிடையே உள்ள இடைவெளி (dx)க்கு எதிர் விகிதத்திலும் இருக்கும்.

$$\text{அதாவது } F \propto A \frac{dv}{dx}$$

$$F = \eta A \frac{dv}{dx}$$

$$\text{அல்லது } \eta = \frac{F}{A} \cdot \frac{dx}{dv}$$

விகித மாறிலியான η என்பது பாகுநிலை குணகம் எனப்படும். குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் ஒவ்வொரு திரவத்திற்கும் குறிப்பிட்ட பாகுநிலை குணகம் உண்டு. ஓரலகு பரப்பளவும் ஓரலகு இடைவெளியுமுடைய இரு திரவ அடுக்குகளின் இடையில் ஓரலகு திசை வேக வேறுபாட்டை ஏற்படுத்தத் தேவையான விசை பாகுநிலை குணகம். பாகுநிலைக் குணகத்தின் தலைகீழ் மதிப்பு திரவத்தின் ஓடும் தன்மை (fluidity) எனப்படும். இது φ என்று குறிக்கப்படும்.

$$\varphi = 1/\eta$$

பாகுநிலை குணகத்தின் அலகு

$$\eta = \frac{F}{A} \cdot \frac{dx}{dv} = \frac{\text{விசை}}{\text{பரப்பளவு}} \times \frac{\text{நீளம்}}{\text{தூரம் / நேரம்}}$$

இதிலிருந்து வருவிக்கப்படும் ηவின் அலகு டைன்ஸ் செமீ $^{-2}$ விநாடி. பாகுத்தன்மையை அளக்கும் முறையைக் கண்டுபிடித்த

பிரெஞ்சு அறிவியல் வல்லுநர் பாய்ஸ்யூல் (Poiseuille) அவர்களுக்குச் செய்யப்படும் மரியாதையாக, இந்த அலகு பாய்ஸ் (Poise) என்றழைக்கப்பட்டது. பாகுத்தன்மையின் மிகக் குறைந்த மதிப்புகள் சென்டி-பாய்ஸ் (1/100 பாய்ஸ்) மில்லி-பாய்ஸ் (1/1000 பாய்ஸ்) அலகில் வெளிப்படுத்தப்பட்டன. SI அலகில், பாகுத்தன்மை. $NM^{-2}s$ அல்லது Pa.s (பாஸ்கல் விநாடி) என்று குறிப்பிடப்படுகிறது. இவற்றிடையே உள்ள தொடர்பு.

$$1Pa.s = 1NM^{-2}s = 10 \text{ dyn } cm^{-2}s = 10 \text{ Poise.}$$

பாகுத்தன்மையைப் பாதிக்கும் காரணக் கூறுகள்

i) வெப்பநிலை

வெப்ப நிலையை அதிகரித்தால் திரவத்தின் பாகுத்தன்மை குறையும். வெப்ப நிலை அதிகரிக்கும்போது, ஆற்றல் தடைகளைக் கடந்து விரைந்து நகரக்கூடிய மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை பின்னம் அதிகரிக்கும். எனவே பாகுத்தன்மை குறையும். பாகுத்தன்மை குணகத்திற்கும் வெப்பநிலைக்கும் உள்ள தொடர்பு $\eta \alpha e^{E/RT}$ ஆகும்.

E - திரவத்தின் பாகுநிலை ஓட்டத்திற்கான கிளர்வாற்றல்
T - தனிவெப்பநிலை
R - வாயுமாறிலி

இத்தொடர்பை $\eta = Ae^{E/RT}$ என்றும் எழுதலாம்.

அல்லது $\ln \eta = \ln A + \frac{E}{RT}$

இத்தொடர்பிலிருந்து T_1, T_2 ஆகிய இருவேறு வெப்பநிலைகளில், η_1, η_2 ஆகிய பாகுநிலை குணகங்களைப் பெற்ற திரவத்தின் கிளர்வாற்றலைக் கணக்கிட உதவும் சமன்பாடு.

$$\ln \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{E}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

அல்லது $$\log \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{E}{2.303R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right]$$

இதற்கு மாற்றாக 1/T மதிப்பிற்கெதிராக $\ln\eta$ மதிப்பை வரைபடம் வரைந்தால் நேர்கோடு கிடைக்கும். இதன் சாய்வின் மதிப்பு $\frac{E}{R}$ இதிலிருந்து கிளர்வாற்றலைக் கணக்கிடலாம்.

பாகுநிலைக் குணகத்தின் தலைகீழ் மதிப்புடைய திரவத்தின் ஓடுந்தன்மை φ, வெப்ப நிலையுடன் கீழ்க்கண்டவாறு தொடர்புடையது.

$$\varphi = 1/\eta = D\, e^{-E/RT}$$

D - திரவத்திற்குரிய மாறிலி.

E - திரவத்தின் ஓட்டத்தைத் தடுக்கக்கூடிய மூலக்கூறுகளுக் கிடையிலான ஈர்ப்பு விசைகளை மீறத்தேவையான குறைந்த பட்ச ஆற்றல்.

2. திரவங்களின் பாகுத்தன்மையானது மூலக்கூறுகளின் வடிவம், உருவளவு ஆகியவற்றையும் சார்ந்துள்ளது. நீளவடிவ மூலக்கூறுகளை உடைய திரவங்களைவிடக் கோள வடிவ மூலக்கூறுகளை உடைய திரவங்கள் குறைந்த பாகுத்தன்மை பெற்றுள்ளன. பெரிய உருவளவுடைய ஹெப்டேனைவிட, சிறிய உருவளவை உடைய ஹெக்சேனும் பென்டேனும் குறைந்த பாகுத்தன்மை பெற்றுள்ளன.

3. மூலக் கூறுகளிடையே இணக்கம் ஏற்படுதலும் பாகுத் தன்மையைப் பாதிக்கும். பென்சீன், டொலுவீன், அசிட்டோன், ஈத்தர் போன்ற இணக்கமற்ற தனி மூலக்கூறுகளை உடைய திரவங்களின் பாகுத்தன்மை குறைவாகவும், நீர், எத்தில் ஆல்கஹால், கிளைக்கால், கிளிசரால் போன்ற இணக்கமடைந்த மூலக்கூறுகளை உடைய திரவங்களின் பாகுத்தன்மை அதிகமாகவும் உள்ளது.

4. கரும்புச் சர்க்கரையை உடன் சேர்ப்பதால் உயரும் நீரின் பாகுத்தன்மை, அயனியாகும் உப்புக்களைச் சேர்க்கும்போது குறையும். தொங்கல் நிலை அல்லது கூழ்ம நிலைப் பொருட்கள் உடனிருத்தல் நீரின் பாகுத்தன்மையை அதிகரிக்கும்.

பாகுநிலையை அளவிடும் முறைகள்

i) பாய்ஸ்யூல் முறை

கண்ணாடியை நனைக்கக்கூடிய ஒரு திரவம் ஒரு நுண்துளைக் குழாய் வழியே பாய்ந்து செல்லும்போது, ஒரு குறிப்பிட்ட கால அளவிற்குள் அதன் வழியே பாயும் திரவத்தின் கன அளவு கீழ்க்கண்ட காரணக் கூறுகளைச் சார்ந்திருக்கும். திரவத்தின் கன அளவானது,

i) குழாயின் இருமுனைகளுக்கும் இடையே உள்ள அழுத்த வேறுபாட்டிற்கு நேர் விகிதத்தில் உள்ளது. (P)

ii) நுண்துளைக் குழாயின் ஆரத்தின் நான்காம் விசைப் பெருக்கத்திற்கு நேர்விகிதத்தில் உள்ளது. (r^4)

iii) கொடுக்கப்பட்ட கால அளவுக்கு நேர் விகிதத்தில் உள்ளது(t)

iv) பாகுநிலை குணகத்திற்கு எதிர்விகிதத்தில் உள்ளது (η)

v) நுண்துளைக் குழாயின் நீளத்திற்கு எதிர்விகிதத்தில் உள்ளது (l)

$$\therefore V \propto \frac{Pr^4t}{\eta l}$$

அல்லது $$V = K \frac{Pr^4t}{\eta l}$$

K என்பது ஒரு மாறிலி. இதன் மதிப்பு π/8 என்று கண்டறியப்பட்டது.

$$\therefore V = \frac{\pi Pr^4t}{8\eta l}$$

இதிலிருந்து $$\eta = \frac{\pi Pr^4t}{8Vl}$$

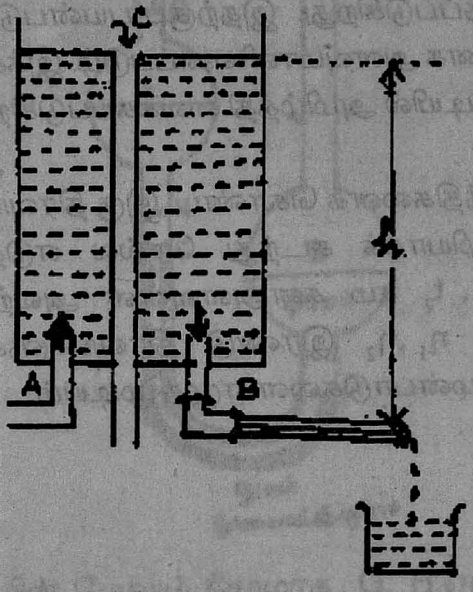
இச்சமன்பாடு பாய்ஸ்யூல் சமன்பாடு எனப்படும்.

நுண்துளைக் குழாயில் திரவத்தின் உயர மட்டம் h, அதன் அடர்த்தி d எனில், P = hdg

அப்பொழுது, $$\eta = \frac{\pi\, hdgr^4t}{8Vl}$$

இதிலிருந்து பாகுநிலை குணகத்தைக் கணக்கிடலாம்.

செய்முறை



நீர் உட்செலுத்து குழாய் A, வெளியேற்றக் குழாய் B, நீர் வழியும் குழாய் C ஆகியவை நீர்த் தொட்டியொன்றில் பொருத்தப் பட்டுள்ளன. வெளியேற்றக் குழாயின் நுனியில் கிடைவசத்தில் நுண்துளைக் குழாய் பொருத்தப் பட்டுள்ளது. ஆய்வுக்குரிய திரவமானநீர் தொட்டியினுள் செலுத்தப் படுகிறது. நுண்துளைக் குழாய் வழியே அதன் வெளியேற்றம் சீராக்கப்படுகிறது. ஏற்கனவே எடை காணப்பட்ட ஒரு முகவையில், t என்னும் கால அளவில் வெளியேறும் நீர் சேகரிக்கப்படுகிறது. முகவை அதன் உள்ளடக்கத்துடன் மீண்டும் எடை காணப்படுகிறது. எடை வேறுபாட்டின் மூலம் அதில் சேகரிக்கப்பட்ட நீரின் எடையை அறியலாம். எடையை நீரின் அடர்த்தியால் வகுப்பதன்மூலம் அதன் கனஅளவைக் கணக்கிடலாம். நுண்துளைக் குழாயின் ஆரம் அளக்கப்படுகிறது. நுண்துளைக் குழாயின் நீளம் l, நீரின் உயரமட்டம் h ஆகியவையும் அளக்கப்படுகின்றன. இம்மதிப்புகளைப் பாய்ஸ்யூல் சமன்பாட்டில் பொருத்தி பாகுநிலை குணகத்தைக் கணக்கிடலாம்.

ii) ஆஸ்வால்ட் விஸ்கோமீட்டர் முறை

இந்த முறையில், பாகுநிலை குணகத்தின் மதிப்பு தெரிந்த ஒரு திரவத்துடன், ஆய்வுக்குரிய திரவம் ஒப்பிடப்படுகிறது. இந்த

ஒப்பீடு, ஒரே நுண்துளைக் குழாய் வழியாக, ஒத்த கன அளவுள்ள இரு திரவங்கள் கடந்து செல்ல எடுத்துக் கொள்ளும் நேரங்களை ஒப்பிடுவதன் மூலம் நடத்தப்படுகிறது. இதற்குப் பயன்படுத்தப் படும் கருவி பாகுநிலைக் குணக அளவுமானி எனப்படும். இக்கருவி வெப்பச்சீர் நிலைத் தொட்டியில் அமிழ்த்தி வைக்கப்படுகிறது.

d_1, d_2 என்ற அடர்த்திகளைக் கொண்ட இரு திரவங்கள் நுண்துளைக் குழாய் வழியாகக் கடந்து செல்ல எடுத்துக் கொள்ளும் நேரங்கள் t_1, t_2 சம கன அளவுள்ள அவற்றின் பாகுநிலைக் குணகங்கள் η_1, η_2 இரண்டு திரவங்களுக்கும் தனித்தனியே பாய்ஸ்யூல் சமன்பாடுகளை எழுத முடியும்.

முதல் திரவத்திற்கு,

$$\eta_1 = \frac{\pi h d_1 g r^4 t_1}{8 l v} \quad \ldots\ldots (1)$$

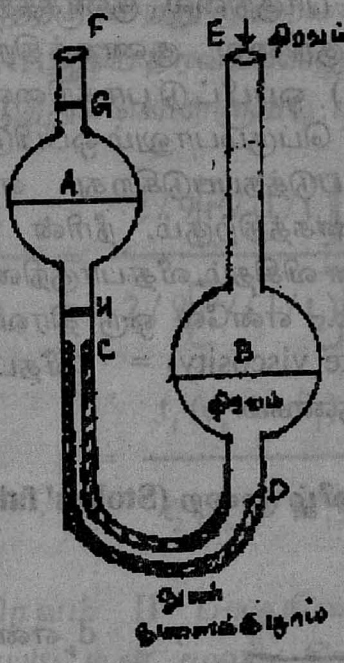
இரண்டாவது திரவத்திற்கு,

$$\eta_2 = \frac{\pi h d_2 g r^4 t_2}{8 l v} \quad \ldots\ldots (2)$$

(1) ÷ (2)

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \quad \text{(ii)}$$

இதில், η_2 தவிர η_1, d_1, d_2, t_1, t_2 ஆகியனவற்றின் மதிப்புகள் தெரிந்தால் η_2வின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.



A என்ற சிறிய குமிழும் B என்ற பெரிய குமிழும், CD என்னும் நுண்துளைக் குழாய் பொருத்தப்பட்ட U-வடிவக் குழாயால் இணைக்கப் பட்டு உள்ளன. E என்ற முனை வழியாக ஊற்றப்படும் திரவம், F என்னும் முனை வழியாக உறிஞ்சப் படும். A என்ற குமிழின் மேலும் கீழுமாக G, H என்ற அளவுக்குறிகள் இடப் பட்டுள்ளன.

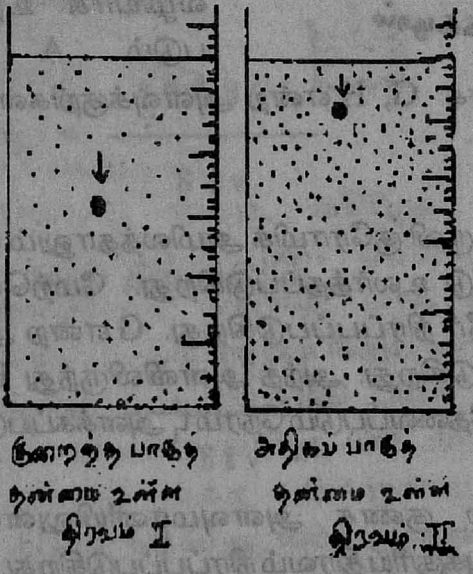
ஆய்விற்கு முன் கருவி குரோமிக் அமிலத்தாலும் வாலை வடிநீராலும் கழுவப்பட்டு உலர்த்தப்படுகிறது. மேற்சொன்ன முறையில் கருவியினுள் நீர் நிரப்பப்படுகிறது. G என்ற அளவுக் குறி வரை நீர் உறிஞ்சப்படுகிறது. அந்த அளவிலிருந்து H என்ற அளவு வரை நீர் இறங்கத் தேவைப்படும் நேரம் t_1 அளக்கப்படுகிறது,

பின், பாகுநிலை குணக அளவுமானியிலுள்ள நீர் வெளியேற்றப்பட்டு, ஆய்வுக்குரிய திரவம் நிரப்பப்படுகிறது. இந்தத் திரவம் G யிலிருந்து H வரை இறங்குவதற்குத் தேவைப்படும் நேரம் t_2வும் அளக்கப்படுகிறது. திரவம், நீர் ஆகியவற்றின் அடர்த்திகள் (d_1, d_2) பைக்னோமீட்டர் மூலம் அறியப்படுகின்றன. நீரின் பாகுநிலை குணகம் η_1 எனில் திரவத்தின் பாகுநிலைக் குணகம்

$$\eta_2 = \frac{\eta_1 \times d_2\, t_2}{d_1\, t_2}$$

X என்ற திரவத்தின் பாகுநிலை குணகத்திற்கும் (η_1) Y என்ற திரவத்தின் பாகுநிலை குணகத்திற்கும் (η_2) இடையிலுள்ள விகிதம் (η_1/η_2) ஒப்பீட்டு பாகுநிலைக் குணகம் (relative viscosity) எனப்படும். பெரும்பாலும் ஒப்பிடுவதற்குரிய நியமத் திரவமாக நீர் பயன்படுத்தப்படுகிறது. எனவே ஒரு திரவத்தின் பாகுநிலை குணகத்திற்கும், நீரின் பாகுநிலை குணகத்திற்கும் இடையிலுள்ள விகிதம், வீத பாகுநிலை குணகம் (specific viscosity) எனப்படும். எனவே ஒரு திரவத்தின் தனி பாகுநிலை குணகம் (absolute viscosity) = வீதபாகு நிலை குணகம் × நீரின் பாகுநிலை குணகம்.

iii) ஸ்டோக்ஸ் உருண்டை வீழ் முறை (Stokes' falling sphere method)



d_s என்ற அடர்த்தியும் r என்ற ஆரமும் கொண்ட ஓர் உலோக உருண்டை, அளவு குறிக்கப்பட்ட கண்ணாடிக் கலனில் வைக்கப்பட்டுள்ள, d என்ற அடர்த்தி கொண்ட திரவத்தினுள் விழச் செய்யப்படுகிறது. எனும் தூரத்தைக் கடக்க, உருண்டை எடுத்துக் கொள்ளும் நேரம் t. இதைக் கணக்கிட்டு, உருண்டையின் திசைவேகம் $U = l/t$ கணக்கிடப்படுகிறது,

ஸ்டோக்ஸ் விதிச் சமன்பாடு, $\eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2}{u} \cdot g\,(d_s - d_l)$

இதன் மூலம் ηவின் மதிப்பு வருவிக்கப்படுகிறது.

இதற்கு மாற்று முறையாக, d_1', d_1'' என்ற அடர்த்திகளை உடைய I, II ஆகிய திரவங்களினுள், l என்ற தூரத்தை உருண்டை கடக்க எடுத்துக் கொள்ளும் t_1, t_2 நேரங்கள் அளக்கப்படுகின்றன.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{2/9\left[r^2/(l/t_1)\right] g\,(d_s - d'_1)}{2/9\left[r^2/(l/t_2)\right] g\,(d_s - d''_1)}$$

$$= \frac{t_1\,(d_s - d'_1)}{t_2\,(d_s - d''_1)}$$

திரவம் II பாகுநிலை குணகம் η_2 தெரிந்தால் இச்சமன்பாட்டின் மூலம் திரவம் I பாகுநிலை குணகம் η_1 கணக்கிடப்படுகிறது.

அன்றாட வாழ்வில் பாகுத்தன்மை

1. மசகு எண்ணெய்கள் அவற்றின் பாகுத்தன்மையின் அடிப்படையில் தரம் பிரிக்கப்படுகின்றன. வெப்பநிலை உயர்ந்தால் பாகுத் தன்மை குறையும். எனவே எல்லாக் கால நிலைகட்கும் பயன்தரக் தக்க தரமான எண்ணெயில் சுருள்வடிவ சங்கிலித் தொடர் பாலிமர்கள் சேர்க்கப்பட்டிருக்கும். வெப்பநிலை உயர்ந்தால், சுருள் வடிவம் நீண்டு, பாகுத்தன்மை அதிகரிக்க உதவும்.

2. நாடி இறுக்கத்தின் போது, குருதிக் குழாய்ச் சுவர்கள் சுருங்கிக் கடினப்படும். இதன் விளைவாக, நுண்புழை நாளங்களின் விட்டம் குறையும். இவை குருதியோட்டத்திற்குத் தடை ஏற்படுத்தும். இதன் காரணமாக இரத்த அழுத்தம் உயரும்; இருதயத்திலும் அழுத்தம் ஏற்படும்.

3. காய்ச்சலின்போது குருதியோட்டம் அதிகரித்தல் நன்மை பயக்கும். உடல் வெப்பநிலையில் 1°c உயர்வுக்கு, குருதியின் பாகுத்தன்மை 3% குறையும். இதன் மூலம் குருதியோட்டம் அதிகரிக்கும்.

N. திரவங்களின் உள்ளழுத்தம் (internal pressure)

திரவங்களின் பல பண்புகளுக்கு மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நிலவும் ஒட்டிணைவு விசைகளே காரணமாக உள்ளன. இந்த ஒட்டிணைவு விசைகளை அளவிட உதவும் பண்பு திரவங்களின் உள்ளழுத்தமாகும். வெப்ப இயக்க இயலின்படி, மாறாத வெப்பநிலையில் கன அழுத்த மாற்றத்திற்கேற்ப உள்ளாற்றலில் ஏற்படும் மாற்றத்தின் வீதமே திரவத்தின் உள்ளழுத்தம் எனப்படும் இது $(\delta E/\delta V)_T$ என்று குறிப்பிடப்படுகிறது. வெப்ப அழுத்தத்துடனும் புற அழுத்தத்துடனும் இது தொடர்புடையது.

$$\left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T = T.\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_V - P.$$

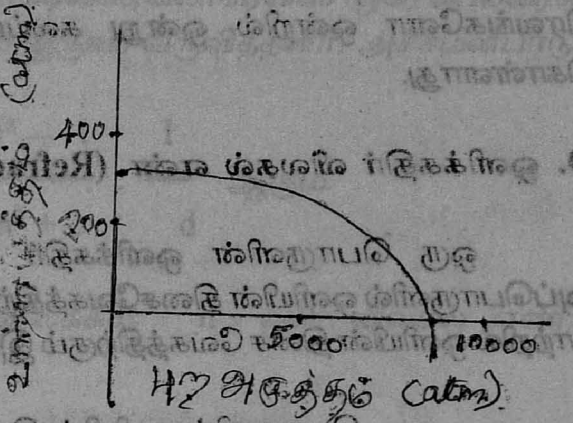
உள்ளழுத்தம் வெப்ப அழுத்தம் புற அழுத்தம்

இவ்வாறாக, வெப்ப அழுத்தத்திற்கும் புற அழுத்தத்திற்கும் உள்ள வேறுபாடே உள்ளழுத்தம் எனப்படும். ஆய்வு முறைகளால் வெப்ப அழுத்தத்தையும் புற அழுத்தத்தையும் அளவிட இயலும். இவற்றினின்றும் உள்ளழுத்தத்தைக் கணக்கிடலாம்.

மூலக்கூறுகளுக்கிடையே ஈர்ப்பு விசைகளற்ற சீர்மை வாயுக்களுக்கு உள்ளழுத்தத்தின் மதிப்பு பூஜ்யமாகும். சீர்மையற்ற வாயு மூலக்கூறுகளுக்கிடையே ஈர்ப்பு விசைகள் உள்ளதால் அவற்றுக்கு உள்ளழுத்தம் உண்டு. திரவங்களுக்கோ மூலக்கூறுகளுக்கிடையே உள்ள ஈர்ப்பு விசைகள் வாயுக்களில் உள்ளதைவிட அதிகமாக இருப்பதால், அவற்றின் உள்ளழுத்தங்களும் அதிக மதிப்புடையவை. அதாவது பல்லாயிரம் வளிமண்டல

அழுத்த மதிப்புடையவை. புற அழுத்தத்தின் மதிப்பு 1 atm. ஆக மட்டுமே இருக்கையில், எத்தில் ஆல்கஹாலின் உள்ளழுத்த மதிப்பு 2400 atm., கார்பன் டெட்ரா குளோரைடின் உள்ளழுத்த மதிப்பு 3300 atm., பென்சீனின் உள்ளழுத்த மதிப்பு 3600 atm. ஆகும். இதிலிருந்து திரவ மூலக்கூறுகளிடையே உள்ள ஒட்டிணைவு விசைகளின் மதிப்பு மிக அதிகம் என அறிந்து கொள்ளலாம்.

திரவங்களின் உள்ளழுத்தம் புற அழுத்தத்தைச் சார்ந்தே உள்ளது. புற அழுத்தத்திற்கேற்ப உள்ளழுத்தம் மாறும் போக்கை வரைபடம் காட்டுகிறது. ஆரம்ப கட்டத்தில் புற அழுத்தம் சிறிதளவு மாறினாலும், அதனால் உள்ளழுத்தத்தில் அதிக பாதிப்பு ஏற்படுவதில்லை. உள்ளழுத்தத்தில் பொருட்படுத்தக் கூடிய அளவு மாற்றம் ஏற்படுத்த வேண்டுமாயின், புற அழுத்தம் பெருமளவில் மாற வேண்டும். பல்லாயிரம் வளிமண்டலங்களையும் கடந்து புற அழுத்தம் அதிகரித்தால், உள்ளழுத்தம் விரைவாகக் குறைந்து, பூஜ்ய மதிப்பை எட்டி, அதன் பின்னும் கீழ் மதிப்பிற்குக் குறையும்.



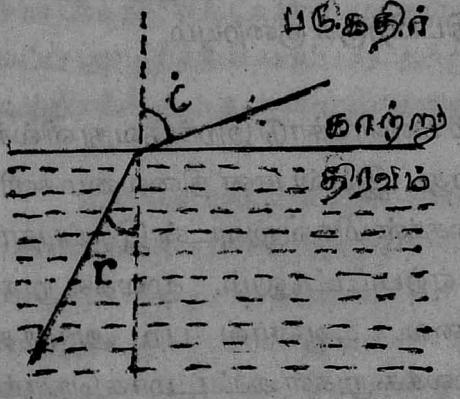
பூஜ்ய மதிப்பிற்குக் கீழும் வளைகோடு இறங்குவது விலக்கு விசைகளைப் பற்றி விளக்குகிறது. இயல்பான நிலைமைகளில், மூலக்கூறுகளிடையே ஈர்ப்பு விசைகள் மிகவலுவுடன் இருப்பதால், புற அழுத்தத்தில் மாற்றம் ஏற்பட்டாலும், மூலக்கூறுகள் இடப்பெயர்ச்சி அடைவதில்லை. ஆனால் புற அழுத்தம் பெருமளவில் உயரும் போது மூலக்கூறுகள் கூட்டமாக நெருங்கி வரும். அப்பொழுது அவற்றிடையே பெரும் விலக்கு விசை அளவில் விலக்கு விசை தோன்றும்.

திரவத்தின் உள்ளழுத்தம் மூலக்கூறுகளின் தன்மையையும் சார்ந்திருக்கும். முனைவடையாத திரவங்களை விட முனைவடைந்த திரவங்களின் உள்ளழுத்தங்கள் அதிக மதிப்புடையவை. நீர் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு விளங்குவதால், 1 atm. புற அழுத்தத்திலும் 25°c வெப்பநிலையிலும், அதன் உள்ளழுத்தத்தின் மதிப்பு 20000 atm. ஆகும். மேலும், ஹில்ட் பிராண்ட் (Hilde brand) செய்த ஆய்வுகளின் முலம், கிட்டத்தட்ட சமமான உள்ளழுத்த மதிப்புகளைப் பெற்ற திரவங்கள் ஒன்றுடன் ஒன்று நன்கு கலக்கும். பெருமளவில் வேறுபட்ட உள்ளழுத்த மதிப்புகளைப் பெற்ற திரவங்களோ ஒன்றில் ஒன்று கலப்பதற்கு அதிக நாட்டம் கொள்ளாது.

O. ஒளிக்கதிர் விலகல் எண் (Refractive index) (n)

ஒரு பொருளின் ஒளிக்கதிர் விலகல் எண் என்பது அப்பொருளில் ஒளியின் திசைவேகத்திற்கும், வெற்றிடம் அல்லது காற்றில் ஒளியின் திசை வேகத்திற்கும் இடையிலான விகிதமாகும்.

$$n = \frac{\text{பொருளில் ஒளியின் திசைவேகம்}}{\text{காற்றில் ஒளியின் திசைவேகம்}}$$



ஓர் ஒளிக்கதிர் காற்றிலிருந்து திரவ ஊடகத்தில் புகும் போது அதன் திசை மாறுகிறது. இச்செயல் ஒளிக்கதிர் விலகல் எனப்படும். ஸ்நெல் விதிப்படி,

திரவத்தில் ஒளிக்கதிர் விலகல் எண் $n = \frac{\sin i}{\sin r}$

i என்பது படுகோணத்தையும், r என்பது விலகு கோணத்தையும் குறிக்கும். ஒரு திரவத்தின் ஒளிக்கதிர் விலகல் எண் என்பது அதன் தனிப்பண்பாகும். அதனைத் துல்லியமாக நிர்ணயிக்க முடியும். அது வெப்பநிலைக்கும் ஒளியின் அலை நீளத்திற்கும் ஏற்ப மாறும் தன்மையுடையது. அதற்கு அலகுகள் கிடையாது.

நியம ஒளிவிலக்கம் (Specific refraction)

ஒரு பொருளின் ஒளி விலக்கும் தன்மைக்கான சமன்பாட்டை 1880-ல் லொரென்ஸ், லொரென்ஸ் (ஒரே பெயரைக் கொண்டவர்கள்) என்னும் இருவர் வருவித்தனர். அச்சமன்பாடு

$$R_s = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$ ஆகும்.

R_s - நியம ஒளி விலக்கம்; n - ஒளி விலகல் எண்; d - திரவத்தின் அடர்த்தி.

எல்லா வெப்பநிலைகளிலும் நியம ஒளி விலகலின் மதிப்பு மாறிலியாகும்.

மோலார் ஒளி விலக்கம் (Molar refraction) R_m

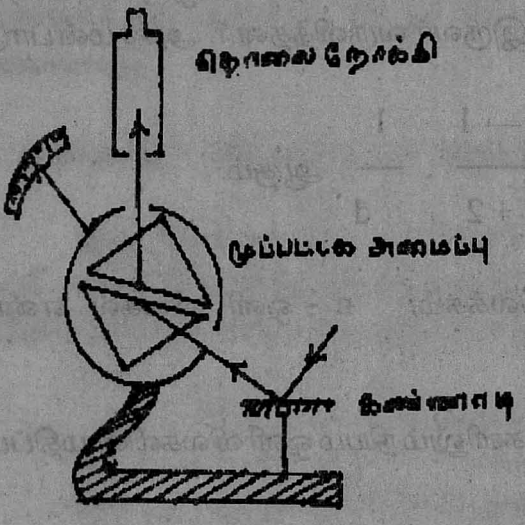
பல்வேறு திரவங்களின் ஒளி விலக்கத் திறனை ஒப்பிடும் பொருட்டு, அவற்றின் நியம ஒளிவிலக்கம் அவற்றின் மூலக்கூறு நிறைகளால் பெருக்கப்பட்டன. எனவே மோலார் ஒளி விலக்கம் ன்பது

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$ ஆகும்.

M- மூலக்கூறு நிறை. இது ஒவ்வொரு திரவத்திற்குமுரிய தனிப் பண்பாகும். மாறிலியான இதன் மதிப்பு வெப்ப நிலையுடன் மாறுவதில்லை.

ஒளிவிலகல் எண்ணை நிர்ணயித்தல்

ஆப் ஒளி விலகல் அளவு மானி (Abbe's refractometer) என்ற கருவியின் மூலம் ஒளி விலகல் எண் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.



இரு முப்பட்ட கங்களுக்கு இடையே ஆய்வுக்குரிய திரவம் ஒரு படலமாக வைக்கப் படுகிறது. சோடியம் விளக்கி லிருந்து ஓர் ஒளிக்கதிர், ஒரு கண்ணாடி மூலம் கீழ்ப் புறமுள்ள முப்பட்ட கத்தின் அடிப்புறத்தில் பிரதிபலிக் கப்படுகிறது. இதிலிருந்து கதிர் திரவத்தினுள் புகுகிறது. பல படு கோணங்களிலும் அது திரவத்தில் நுழையும் படியாக முப்பட்டகம் வடிவமைக்கப் பட்டுள்ளது. 90^0 ஐவிடக் குறைவான விலகு கோணத்துடன் எந்தக் கதிரும் மேற்புறமுள்ள முப்பட்டகத்தில் நுழையாது. இதன்மூலம் தொலை நோக்கி வழியே ஒரு பொலிவான பட்டையும் ஒரு இருளான பட்டையும் காட்சியளிக்கும். திருகுக் குமிழின் உதவியால் முப்பட்டக அமைப்பைத் திருப்பி, தொலை நோக்கியிலுள்ள குறுக்குக் கம்பி பொலிவான பட்டையின் விளிம்பைத் தொடும்படி செய்யப்பட்டு, அதே சமயம், அளவுகாட்டியில் எண் நேரிடையாகக் காணப்படுகிறது.

மாதிரிக் கணக்குகள்

டிரௌட்டன் விதி

1. ஒரு ஆல்க்கேனின் மோலார் ஆவியாதல் வெப்பம் 7200 கலோரிகள். அதன் கொதிநிலை யாது?

டிரௌட்டன் விதிப்படி, $\frac{\Delta Hv}{T} = 21$

கொதிநிலை $T = \frac{\Delta Hv}{21}$

மோலார் ஆவியாதல் வெப்பம் $\Delta Hv = 7200$ கலோரிகள்

$\therefore T = \frac{7200}{21} = 343\ K$

II. டிரௌட்டன் விதியும், கிளேப்பெரான் கிளாஸியஸ் சமன்பாடும்

1. n - ஹெக்சேன் திரவத்தின் கொதிநிலை 69°c. திரவத்தின் (i) மோலார் ஆவியாதல் வெப்பம், (ii) 60°c வெப்பநிலையில் அதன் ஆவி அழுத்தம் ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

(i) டிரௌட்டன் விதிப்படி, $\frac{\Delta Hv}{T} \simeq 21$

$\Delta Hv = T \times 21$

கொதிநிலை T = 273 + 69 = 342 K

∴ ΔHv = 21 × 342

= 7182 கலோரிகள்

(ii) கிளாஸியஸ் - கிளேப்பெரான் சமன்பாட்டின்படி,

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta Hv}{2.303 \times R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right]$$

T_1 - கொதிநிலை 342K. கொதிநிலையில் அழுத்தம P_1 = 760 mm Hg. T_2 - 273 + 60 = 333 K. அழுத்தம P_2 = ?

வாயுமாறிலி R = 1.987 ΔHv = 7182 கலோரிகள்

$$\therefore \log \frac{p_2}{760} = \frac{7182}{2.303 \times 1.987} \left[\frac{333 - 342}{333 \times 342}\right]$$

$$\log p_2 - \log 760 = \frac{7182}{2.303 \times 1.987} \times \frac{-9}{333 \times 342}$$

$$\log p_2 = \log 760 - \left[\frac{7182 \times 9}{2.303 \times 1.987 \times 333 \times 342}\right]$$

$$\log p_2 = 2.8808 - 0.1240$$

$$= 2.7568$$

$$p_2 = \text{Anti log } 2.7568$$

$$= 571.2 \text{mm}$$

III. நுண்துளைக் குழாய் முறை

i) ஒற்றைக் குழாய் முறை

1) 0.76 mm விட்டமுள்ள நுண்துளைக் குழாயில் நீர் மட்டம் 3.84 செமீ உயர்கிறது. நீரின் புறப்பரப்பு இழுவிசையைக் கணக்கிடுக.

நீர்மட்டம் $h = 3.84$ செமீ $= 3.84 \times 10^{-2}$ மீ

விட்டம் $2r = 0.76$ மி. மீ $= 7.6 \times 10^{-4}$ மீ

ஆரம் $r = 1/2 \times 7.6 \times 10^{-4}$ மீ $= 3.8 \times 10^{-4}$ மீ

புவிஈர்ப்பு விசை $g = 9.81\ ms^{-2}$

நீரின் அடர்த்தி $d = 1 g\ cm^{-2} = 10^2\ kg\ m^{-3}$

புறப்பரப்பு இழுவிசை $\gamma = 1/2\ r\ h\ d\ g$

$= 1/2 \times 3.8 \times 10^{-4} \times 3.8 \times 10^{-2} \times 10^2 \times 9.81$

$= 7.16 \times 10^{-2}\ Nm^{-1}$

ii) இரட்டைக் குழாய் முறை

பென்சீனின் அடர்த்தி $0.879\ g\ cm^{-3}$ புறப்பரப்பு இழுவிசை $28.88\ dyne\ cm^{-1}$ எனில் 0.1mm, 0.15mm ஆரங்களை உடைய இரு நுண்துளைக் குழாய்களில் ஏறிய பென்சீனின் உயர மட்ட வேறுபாடு என்ன? $(g — 981\ cms^{-2})$

புறப்பரப்பு இழுவிசை $\gamma = \dfrac{dg\,\Delta h}{2\left(\dfrac{1}{r_1} - \dfrac{1}{r_2}\right)}$

III.

அடர்த்தி $d = 0.879\ g/cc$ $r_1 = 0.1mm = 0.01cm$

புவிஈர்ப்பு விசை $g = 981\ cms^{-2}$ $r_2 = 0.15mm = 0.015\ cm$

$\Delta h = ?$ $\gamma = 28.88\ dyne\ cm^{-1}$

$$\Delta h = \frac{2\gamma (1/r_1 - 1/r_2)}{dg}$$

$$\Delta h = \frac{28.88 \times 2\,(1/0.01 - 1/0.015)}{0.879 \times 981}$$

$$= 2.23 \text{ செமீ.}$$

IV. துளி எண்ணிக்கை முறை

293 K வெப்ப நிலையில் ஸ்டாலக்மோ மீட்டரில் 10 மிலி நீர் 29 துளிகளையும், 10 மிலி ஈத்தர் 86 துளிகளையும் தந்தன. ஈத்தரின் அடர்த்தி 700 kg m $^{-2}$ நீரின் புறப்பரப்பு இழுவிசை $7.2 \times 10^{-2} Nm^{-1}$ ஈத்தரின் புறப்பரப்பு இழுவிசையைக் கணக்கிடுக.

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{n_2\ d_1}{n_1\ d_2}$$

γ_1 நீரின் புறப்பரப்பு இழுவிசை $7.2 \times 10^{-2}\ Nm^{-1}$

n_1 நீர்த்துளிகளின் எண்ணிக்கை -29

n_2 ஈத்தர் துளிகளின் எண்ணிக்கை -86

d_1 நீரின் அடர்த்தி $996.8\ Kgm^{-2}$

d_2 ஈத்தரின் அடர்த்தி $700\ Kgm^{-2}$

γ_2 ஈத்தரின் புறப்பரப்பு இழுவிசை?

$$\gamma_2 = \frac{\gamma_1 \times n_1 \times d_2}{n_2 \times d_1 \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)}$$

$$= \frac{7.2 \times 10^{-2} \times 29 \times 700}{86 \times 996.8}$$

$$= 1.7 \times 10^{-2}\ Nm^{-1}$$

V. பாகுத்தன்மை

1. பாய்ஸ்யூல் முறை

பாய்ஸ்யூல் ஆய்வு முறையில், 39.0 செமீ நீளமும், 0.046 செமீ ஆரமும் கொண்ட கிடைவச நுண்துளைக் குழாய் வழியாக 17 விநாடிகளில் பாய்ந்து கடந்து நீரின் கன அளவு 5 க.செமீ குழாயிலிருந்து அளக்கப்பட்ட நீரின் மட்ட உயரம் 42.8 செமீ நீரின் அடர்த்தி 1 கி/க.செமீ. அதன் பாகுநிலை குணகத்தைக் கணக்கிடுக.

$$\text{பாகுநிலைக் குணகம் } \eta = \frac{\pi h d g r^4 t}{8 l v}$$

$\pi = 3.142$ குழாயின் ஆரம் $r = 0.046$ செமீ
நீரின் உயரம் $h = 42.8$ செமீ குழாயின் கன அளவு $l = 39$ செமீ
நீரின் அடர்த்தி $d = 1$கி/க.செமீ நீரின் கன அளவு $V = 5$ க. செமீ
புவிஈர்ப்பு விசை $g = 980$ குழாயைக் கடந்த நேரம் $t = 17$ செகண்ட்

$$\eta = \frac{3.142 \times 42.8 \times 1 \times 98 \times (0.046)^4 \times 17}{8 \times 39 \times 5}$$

$$= 0.00643 \text{ poise}$$

VI. பாகுநிலைக் குணக அளவுமானி முறை

20^0c வெப்ப நிலையில் சம கனஅளவுள்ள நீரும் டொலுவீனும் நுண்துளைக் குழாய் வழியே கடப்பதற்கு முறையே 102 விநாடிகளும், 69 விநாடிகளும் ஆகின்றன. நீர், டொலுவீன் ஆகியவற்றின் அடர்த்திகள் முறையே 998, 866 kgm^{-3} நீரின் பாகுநிலைக் குணகம் $1 \times 10^{-3} Nm^{-2}s$. டொலுவீனின் பாகுநிலைக் குணகத்தைக் கணக்கிடுக.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1 \ d_1}{t_2 \ d_2}$$

η_1 டொலுவீனின் பாகுநிலை குணகம் = ?

η_2 நீரின் பாகுநிலை குணகம் = $1 \times 10^{-3} Nm^{-2}s$.

t_1 டொலுவீன் கடக்கும் நேரம் = 69 விநாடிகள்

t_2 நீர் கடக்கும் நேரம் = 102 விநாடிகள்

d_1 நீரின் அடர்த்தி 998 kg m^{-3}

d_2 டொலுவீனின் அடர்த்தி 866 kg m^{-3}

$$\eta_1 = \frac{\eta_2 \times t_1 \times d_1}{t_2 \times d_2} = \frac{1 \times 10^{-3} \times 69 \times 866}{102 \times 998}$$

$$= 5.87 \times 10^{-4} Nm^{-2}s.$$

வினாக்கள்

1. திரவங்களில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு இருப்பதால் ஏற்படும் விளைவுகள் யாவை?

2. காரணம் கூறு

(i) சாதாரண வெப்ப நிலைகளில் H_2S வாயுநிலையிலும், H_2O திரவநிலையிலும் உள்ளன.

(ii) o - நைட்ரோ ஃபீனாலின் கொதிநிலை, அதன் m - மற்றும் p - ஐசோமர்களின் கொதிநிலைகளை விடக்குறைவு.

3. திரவ மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நிலவும் வாண்டர்வால்ஸ் விசைகளைப் பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

4. திரவ நிலைமை, திண்ம நிலைமைக்கும் வாயு நிலைமைக்கும் இடைப்பட்டதாக உள்ளது என்பதைத் திரவங்களின் சில பண்புகளின் மூலம் விளக்குக.

5. வரையறுக்க

மோலார் ஆவியாதல் வெப்பம், மோலார் கனஅளவு, பாராக்கர் மோலார் ஆவியாதல் வெப்பம் கொதிநிலையோடு எவ்வாறு தொடர்பு உடையது?

6. புறப்பரப்பு இழுவிசை என்றால் என்ன? அதன்மீது வெப்ப நிலை மாற்றம் ஏற்படுத்தும் பாதிப்பு யாது?

7. புறப்பரப்பு இழுவிசையை அளவிடும் தந்துகிக் கவர்ச்சி முறையை விவரிக்க.

8. புறப்பரப்பு இழுவிசையை அளவிட ஸ்டேலக்மோ மீட்டர் எவ்வாறு உதவுகிறது?

9. பாகுத்தன்மைக் குணகம் என்றால் என்ன? அதைப் பாதிக்கும் காரணக் கூறுகள் யாவை?

10. பாகுநிலை குணகத்தை நிர்ணயிக்கும் பாகுநிலை குணக அளவுமானி முறையை விளக்குக.

11. திரவத்தின் உள்ளழுத்தம் என்றால் என்ன? புற அழுத்தம் அதனை எவ்வாறு பாதிக்கிறது?

12. காரணம் கூறுக

i) அழுத்தத்தை அதிகரிப்பதன்மூலம் திரவத்தின் கொதிநிலை அதிகரிக்கும்.

ii) திரவத்துளி உருண்டை வடிவமானது.

iii) மசகு எண்ணெயில் சுருண்டிருக்கும் நீண்ட சங்கிலித் தொடர் பலபடிச் சேர்மங்கள் சேர்க்கப்படுகின்றன.

iv) வெப்பநிலை உயர்ந்தால், திரவத்தின் பாகுத் தன்மை குறையும்.

v) நிலைமாறு வெப்ப நிலையில் ஒரு திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசை பூஜ்யமாகும்.

2. 50^0c வெப்ப நிலையில் பென்சீனுடைய ஆவியமுத்தம் 247mmHg ஆகும். அதன் ஆவியாதல் வெப்பம் 7300 cal/ mole. 60^0c வெப்பநிலையில் பென்சீனுடைய ஆவியமுத்தம் என்னவாக இருக்கும்?

(விடை: 0.0174 P atm)

3. 20^0c வெப்ப நிலையில் எத்தனாலின் புறப்பரப்பு இழுவிசை 22.5 dynes/cm. 8cm ஆரத்திற்குள் எத்தனால் ஊற்றி நிரப்பப்பட்ட நுண்துளைக் குழாயின் ஆரத்தைக் கணக்கிடுக. எத்தனாலின் அடர்த்தி 0.789 gm/cc

(விடை: 0.0163 cm)

4. 20^0c வெப்ப நிலையில், 0.2 mm ஆரம் கொண்டுள்ள நுண்துளைக் குழாயில் 7.4 cm உயரத்திற்கு நீர் ஏறியிருக்கிறது. நீரின் அடர்த்தி 1 gm/cm^3 அதன் புறப்பரப்பு இழுவிசையைக் கணக்கிடுக.

(விடை: 72.65 dyn /cms)

5. திரவத்துளி எண்ணிக்கை முறையில் நிர்ணயிக்கப்பட்ட ஒரு திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசை யாது? ஒத்த கன அளவுள்ள அத்திரவமும் நீரும் முறையே 55 துளிகளையும், 25 துளிகளையும் உண்டாக்கின. அவற்றின் அடர்த்திகள் முறையே 0.996 g/cm^3; 0.8 g/cm^3 நீரின் புறப்பரப்பு இழுவிசை 79 dyn /cms

(விடை 26.3 dynes /cm)

6. ஆஸ்வால்ட் விஸ்காமீட்டரில், நீரும எத்தனாலும் பாய்வதற்கு எடுத்துக் கொள்ளும் நேரம் முறையே 80 விநாடிகளும், 175 விநாடிகளும் ஆகும். நீரின் அடர்த்தி 0.998 g/cms ; எத்தனாலின் அடர்த்தி 0.79 g/cm^3 நீரின் பாகுநிலை குணகம் 20^{0}c வெப்ப நிலையில் 0.01008 Poise எத்தனாலின் பாகுநிலை குணகத்தைக் கணக்கிடுக.

(விடை: 0.01747 Poise)

7. ஆஸ்வால்ட் விஸ்காமீட்டரில், நுண்துளைக் குழாயைக் கடக்க நீர் எடுத்துக் கொள்ளும் நேரம் 1.52 மணித்துளிகள். 0.8 g/cm அடர்த்தியும், அதே கன அளவும் கொண்ட மற்றொரு திரவம் எடுத்துக் கொள்ளும்நேரம்2.25 மணித்துளிகள். திரவத்தின் i) ஒப்பீட்டு பாகுநிலை குணகத்தையும், (ii) அதன் தனி பாகுநிலை குணகத்தையும் கண்டுபிடிக்கவும். நீரின் அடர்த்தி 0.9982 g/cm . அதன் தனி பாகுநிலை குணகம் 1.005 centi poise

(விடை: (i) 1.184 (ii) 1.19 centi poise)

8. டிரௌட்டன் விதியைப் பின்பற்றும் ஒரு திரவத்தின் கொதிநிலை. 353.1 K அதன் உள்ளுறை ஆவியாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.

(விடை : 31.02 KJ mol^{-1})

திருமதி. சுதா சௌந்திரபாண்டியன்

9. திரவப் படிகங்கள்
(Liquid Crystals)

ஒரு திண்மம் உருகும் போது, அதிலுள்ள துகள்களின் அதிர்வியக்கமானது இடப்பெயர்வியக்கமாக மாறுமளவிற்கு அதிகரிக்கும். ஆனால் சில திண்மங்களில் அவற்றிலுள்ள மூலக்கூறு அல்லது அயனித் தொகுதிகள் திண்மத்தின் உருகுநிலைக்கு அப்பாலும் தமது தனித்தன்மையை இழப்பதில்லை. அத்தகைய திண்மங்களில், ஒரு குறிப்பிட்ட திசையில் தொகுதிகள் பிரிவது மெதுவாக நிகழும். எனவே இடைநிலை வெப்பநிலை (transition point) எனப்படும் ஒரு கூர் வெப்பநிலையில், அவை ஒரு கலங்கலான, பாகுத்தன்மையுள்ள திரவமாக மாறுகின்றன. இடைநிலை வெப்பநிலைக்கு மேல் வெப்ப நிலையை உயர்த்தினால், மற்றொரு கூர் வெப்பநிலையில் அது தெளிவாக மாறும். இவ்வெப்பநிலை திண்மத்தின் உருகுநிலை எனப்படும். உருகுநிலைக்கப்பால், இப்பொருள் சாதாரண திரவத்தின் செயற்பாடுகளைப் பெறும். குளிரவைத்தால் இம்மாற்றங்கள் எதிர்மறையாக நிகழும்.

இடைநிலை வெப்பநிலைக்கும் உருகுநிலைக்கும் இடைப்பட்ட வெப்பநிலைகளில், திண்மங்களுக்கே உரியதான இரட்டை விலக்கப் பண்பை (double refraction) கலங்கல் திரவம் வெளிப்படுத்துகிறது. மேலும், தளவிளைவுற்ற ஒளியுடன் குறுக்கீட்டுப் பாங்கமைப்பைத் (interference pattern) தருகிறது. ஒரு திசை ஒவ்வாப் பண்பியல் படிகத்தைப் போன்று இந்த கலங்கலான திரவம் செயல்படுகிறது.

எனினும், இது படிகங்களினின்றும் வேறுபடுகின்றது. திரவம் கலங்கலாகத் தோற்றமளித்தாலும், அது ஒரு படித்தானதாகவே உள்ளது. வடிதாளில் இதை வடிகட்டும்போது திடப்பொருள் ஏதும் இதிலிருந்து பிரிவதில்லை. புறப்பரப்பு இழுவிசை, பாகுத்தன்மை, நகர்திறன் ஆகிய பண்புகளிலும் இது திரவத்தையே ஒத்திருக்கின்றது. வழக்கத்திற்கு மாறான

பண்புகளைப் பெற்றுள்ள இத்தகைய திரவங்கள் திரவப்படிகங்கள் எனப்படுகின்றன. இவை இடைநிலை வடிவமைப்பு (mesomorphic phases) நிலைமைகள் எனப்படும்; அதாவது, திண்ம நிலைக்கும் திரவநிலைக்கும் இடைப்பட்டதொரு நிலையாக இது கருதப்படுகிறது. இந்த இடைநிலை வடிவமைப்புத் திரவங்கள், நுண்ணோக்கி மூலம் நோக்கினும் புலப்படாத நுண்ணிய துகள்களைத் தொங்கல் நிலையில் பெற்றுள்ளமையே இவற்றின் கலங்கல் தோற்றத்திற்கு காரணமாகும்.

திரவப் படிகங்களாக மாறும் பொருட்கள்

கொலஸ்ட்ரைல் பென்சொயேட், பாரா அஸாக்ஸி அனிசோல், பாரா அசாக்ஸி ஃபெனிட்டோல், ஈத்தைல் பாரா அஸாக்ஸி பென்சொயேட், பாரா மீத்தாக்ஸி சின்னமிக் அமிலம், இன்ன பிற. இவையாவும் நீண்ட சங்கிலித் தொடர் அமைப்பைப் பெற்றுள்ளவை. இவற்றின் மூலக்கூறுகளில் ஒரு முனையில் --OR, --COOR போன்ற தொகுதிகள் இருக்கும். மூலக்கூறின் நடுப்பகுதியில் —C = N—, N = N— போன்ற இணைப்புகள்

காணப்படும். இவற்றில் பென்சீன் வளையம் இருப்பின், பாரா சேர்மங்கள் தாம் திரவப்படிகங்களாகும்.

p- அசாக்ஸி அனிசோல் படிகம் $\xrightleftharpoons{116^\circ}$ கலங்கல் திரவம் $\xrightleftharpoons{135^\circ}$ (தெளிவான திரவம்)

நீள் தொடர் அமைப்பு மட்டுமே இடைநிலை வடிவமைப்பு நிலை ஏற்படக் காரணமாவதில்லை. நீள்தொடர் அமைப்பைப் பெற்றிருந்தும் திரவப் படிகங்களாகாத பல சேர்மங்கள் உள்ளன. மூலக்கூறில் உள்ள முனைவடைந்த தொகுதிகளின் (Polar groups) இடமும், அவற்றின் வலிவும், மூலக்கூறுகளுக்கிடையில் நிலவும் ஈர்ப்பு விசையும் இடைநிலை வடிவமைப்பு நிலை ஏற்படக் காரணமாக உள்ளன என்பது ஆய்வுகளின் மூலம் அறியப்பட்டது.

திரவப் படிகங்களின் வகைகள்

நீர்மப்படிகங்களின் வகைகளாவன:

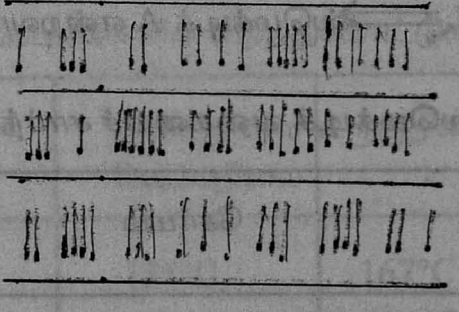
1) ஸ்மெக்டிக் வகை (Smectic type)
2) நிமாட்டிக் வகை (Nematic type)
3) கொலஸ்ட்ரிக் வகை (Cholestric type)

1) ஸ்மெக்டிக் வகை

200°C வெப்பநிலையிலோ, நீருடனிருக்கையிலோ, சோப்புகள் ஸ்மெக்டிக் நிலையை வெளிப்படுத்துகின்றன. "சோப்புப் போன்ற" என்று பொருள்படும்படி இவ்வகைத் திரவப் படிகங்கள் "ஸ்மெக்டிக்" வகை என்று அழைக்கப்படுகின்றன.

ஸ்மெக்டிக் வகைத் திரவப் படிகங்கள் திரவங்களைப் போல் இயல்பாக நகர்வதில்லை. அடுக்குகளாகச் சறுக்கிச் செல்லும் பாங்கில் நகர்கின்றன. அடுக்குகளிடையே வலுவற்ற விசைகள் நிலவுவதால், இத்தகைய சறுக்குப் பெயர்ச்சி நிகழ்கின்றது.

ஸ்மெக்டிக் A வகை நீர்மப்படிகங்களில், சீராகவும் சம இடைவெளியுடனும் அமையப் பெற்ற தளவரிசைகளில் நீண்ட சங்கிலித் தொடர் கொண்ட மூலக்கூறுகள் ஒன்றுக்கொன்று இணையாக அடுக்கப் பட்டுள்ளன. ஆனால் ஒவ்வொரு தளவரிசையிலும் மூலக்கூறுகள் சீராக அடுக்கப்படவில்லை. அவற்றின் இடையில் சமமான இடைத் தூரங்கள் இல்லை. படிகங்களின் முப்பரிமாண ஒழுங்கமைப்பைப் போலல்லாது இது இரு பரிமாண ஒழுங்கமைப்பைப் பெற்றுள்ளது. இதன் விளிம்பில் வரிசை வரிசையான நுண்ணிய கோடுகள் காணப்படுகின்றன. சாதாரண ஒளியிலேயே இவை புலப்பட முடியும்.



ஸ்மெக்டிக் திரவப் படிகத்தைத் தொட்டால் வழுக்கும் உணர்ச்சி ஏற்படும். தூய கண்ணாடிப் பரப்பில் சில துளிகளை வைத்தால் "படிநிலைத் துளிகள்" (Stepped drops) உருவாகும். திண்ம நிலையில் உள்ளதை விட, ஸ்மெக்டிக் நிலையில் மூலக்கூறுகள் அளவிற் பெரியவையாக உள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக, ஸ்மெக்டிக் நிலையில் p-அஸொக்ஸி பென்சொயேட் மூலக்கூறின் நீளம் 19.9°A, ஆனால் படிகநிலையில் அதன் நீளம் 16.2°A. தளவிளைவுற்ற ஒளி கொண்டு ஸ்மெக்டிக் நிலையை ஆராய்ந்தால், அவைசில சமயங்களில் விசிறி போன்ற தோற்றத்தைப் பெற்றிருப்பது காணப்படும். இவை எப்போதும் ஓரச்சு (uni-axial) கொண்டவை. காந்தப் புலத்தில் இவை பாதிக்கப்படுவதில்லை.

ஸ்மெக்டிக் B வகைத் திரவப் படிகங்களில், தளவரிசை யினுள் மூலக்கூறுகளின் அடுக்குமானம் மிகச் சீராக அமைந்திருக்கும்; தளங்களும் கட்டுறுதியானவை.

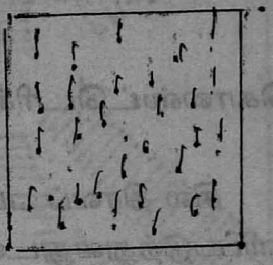
ஸ்மெக்டிக் C வகைத் திரவப் படிகங்களில் மூலக்கூறுகள் தள வரிசைகளுக்குச் செங்குத்தான அச்சினின்றும் சற்றுச் சாய்ந்த அடுக்குமானத்தைப் பெற்றுள்ளன. வெப்பநிலை உயரும்போது திண்மம் திரவப்படிவமாக இம்மூன்று வகைகளையும் கடக்கும் வரிசை : திண்மம் $\rightleftharpoons$ ஸ்மெக்டிக் B $\rightleftharpoons$ ஸ்மெக்டிக் C $\rightleftharpoons$ ஸ்மெக்டிக் A என்றவாறு அமையும்.

ஸ்மெக்டிக் வகையைச் சார்ந்த சில சேர்மங்கள்

சேர்மம்	நிலைமாறு வெப்பநிலை	உருகுநிலை
ஈத்தைல் p-அசாக்ஸி பென்சொயேட்	114°C	121°C
n-ஆக்டைல்-p-அசாக்ஸி சின்னமேட்	94°C	175°C
ஈத்தைல் p- அசாக்ஸி சின்னமேட்	140°C	249°C

2) நிமாட்டிக் வகை

இவை குறைந்த பாகுத்தன்மை உடையவை; எளிதாகப் பாயும் தன்மை உடையன. தளவிளைவுற்ற ஒளியில் நோக்கப்படும்போது, இவை நூலிழை போன்ற அமைப்பைப் பெற்றிருப்பது தெரிய வருகிறது. எக்ஸ்கதிர் கொண்டு ஆராய்ந்த போது இதில் அடுக்கு வரிசைகள் இல்லை என்பது அறியப் பட்டது. ஒன்றுக் கொன்று அச்சுகள் இணையாக இருக்கும்படியாக, மூலக்கூறுகள் திரளாகத் தொகுக்கப்பட்டிருக்கும்.



இந்த நிலைமையில் இவை மேலும் கீழுமாகவோ, பக்கவாட்டிலோ எளிதாக நகரும். மூலக்கூறுகள் ஒரே திசையில் அமைந்து இருப்பதால் இரட்டை ஒளி விலக்கம் ஏற்படும். காந்தப் புலனைச் செலுத்தும் போது, அதற்கேற்றவாறு மூலக்கூறுகள் நெறிப்படுத்தப்படும். நுண் தூளாக்கப்பட்ட கண்ணாடியில் ஒளிச்சிதறல் ஏற்படுவதுபோல் இங்கும் ஏற்படுவதால், திரவம் கலங்கல் தோற்றம் பெறுகிறது. வெப்பநிலை உயர்ந்தால் மூலக்கூறுகள் தொகுப்புகளிலிருந்து விலகும்; ஒளிச்சிதறலை உண்டாக்கும் அளவை விடச் சிறிதாகத் தொகுப்பு ஆனதும் திரவம் தெளிவாகும்.

நிமாட்டிக் வகைத் திரவப்படிகங்களின் எடுத்துக்காட்டுகள்

சேர்மம்	இடைநிலை வெப்பநிலை	உருகுநிலை
p-அஸாக்ஸி ஃபெனிட்டோல்	137°C	167°C
p-மீத்தாக்ஸி சின்னமிக் அமிலம்	170°C	186°C
p-அசாக்ஸி அனிசோல்	116°C	135°C
டைபென்சால் பென்சிடின்	234°C	264°C

சில பொருட்களில் ஸ்மெக்டிக் தன்மையும் நிமாட்டிக் தன்மையும் சேர்ந்து காணப்படுகின்றன. எத்தில் அனிசைல் - p- அமோனியம் சின்னமேட் என்ற சேர்மத்தில் ஏற்படும் மாற்றங்கள்:

திடநிலை $\xrightleftharpoons{83^\circ C}$ ஸ்மெக்டிக் நிலை B $\xrightleftharpoons{91^\circ C}$ ஸ்மெக்டிக் நிலை C $\xrightleftharpoons{118^\circ C}$ நிமாட்டிக் நிலை $\xrightleftharpoons{139^\circ C}$ திரவம்.

3. கொலஸ்ட்டெரிக் வகை

சில திரவப் படிகங்கள் நிமாட்டிக் வகைப் பண்புகளை வெளிப்படுத்துவதுடன், தள விளைவுற்ற ஒளியில் சில வண்ண விளைவுகளையும் காட்டும். கொலஸ்ட்ராலின் வழிச் சேர்மங்களே பெரும்பாலும் இப்பண்புகளைப் பெற்றுள்ளன. இவை வெண்ணிற ஒளியைப் பல வண்ணங்களாகச் சிதறச் செய்யும். இவை தள விளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தைச் சுழற்ற வல்லன. இவ்வகைத் திரவப் படிகங்களில் முறுக்கப்பட்ட மூலக்கூறு அடுக்குகள் அமைந்துள்ளதே இப்பண்புகளுக்குக் காரணமாகும்.

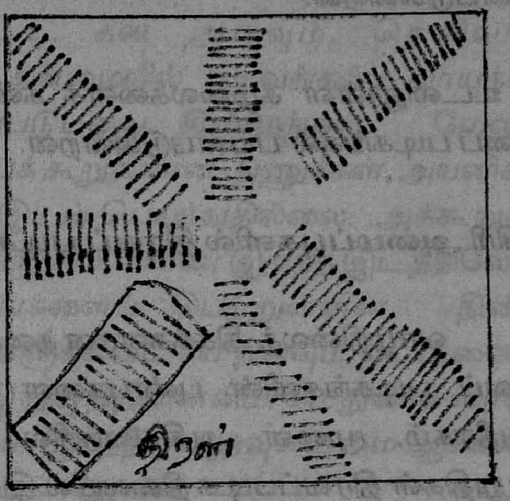
எடுத்துக்காட்டு

சேர்மம்	நிலைமாறு வெப்பநிலை	உருகுநிலை
கொலஸ்ட்ரைல் பென்சொயேட்	146°C	178°C

திரள் கொள்கை (Swarm Theory)

திரவப்படிகத் தன்மையுள்ள பொருட்களில் நீண்ட சங்கிலித் தொடர் உள்ள மூலக் கூறுகள் இருப்பதால், மூலக்கூறுகள் ஒன்றுக்கொன்று இணையாக அமைந்து, பல தொகுதிகளாக அல்லது கூட்டங்களாகக் காணப்படும். ஒவ்வொரு திரளிலும்

மூலக்கூறுகள் சீராக அடுக்கப்பட்டு உள்ளமையால், ஒவ்வொரு திரளும் ஒரு சிறு படிகத்திற்குச் சமானமாகும். ஒரு படிகத்தைப் பொடி செய்து வைத்திருப்பது போன்று திரவப் படிகம் உள்ளது என்று கூறலாம். பொடி செய்யப்பட்ட படிகத்தில், ஒவ்வொரு நுண்ணிய துகளிலும் மூலக் கூறுகள் சீராக அடுக்கப் பட்டிருக்கும்; ஆனால், மொத்தத்தில் நுண்துகள்கள் சீராக அமைவதில்லை. திரவம், கலங்கலாகத் தோன்றக் காரணம் மூலக்கூறுகளின் திரள்களால், ஒளிச்சிதறல் ஏற்படுவதேயாகும். வெப்ப நிலையை உயர்த்தும் போது, மூலக்கூறுகளின் இயக்கம் அதிகமாகும். திரளின் உரு அளவு குறையும். அப்பொழுது ஒளிச் சிதறல் குறையும். இறுதியில் உருகுநிலையை அடையும்பொழுது திரவம் தெளிந்து விடும்.



திரவப் படிகங்களின் பயன்கள்

1. இவற்றின் எந்திரவியல் மற்றும் மின் பண்புகள், திண்மப் படிகங்கள் மற்றும் திசையொப்புப் பண்புடைய திரவங்கள் ஆகியவற்றின் பண்புகளுக்கு இடைப்பட்டதாக உள்ளது. எனவே இவை வாயு-திரவ வண்ணப்பிரிகை முறையில் பயன்படுத்தப் படுகின்றன.

2. இவை மிகக் குறைந்த அளவிலேயே மின்னாற்றலைப் பயன்படுத்துகின்றன. எனவே எண் காட்டுக் கடிகாரம், சிறு கணக்கீட்டுக் கருவிகள் ஆகியவற்றில் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

3. திசை ஒவ்வாப் பண்புடைய மூலக்கூறுகளின் அமைப்பை ஆராய இவை நிரல் ஆய்வுகளில் கரைப்பான்களாகப் பயன்படுகின்றன.

4. உடலிலுள்ள கழலைகளைக் கண்டுபிடிக்க கொலஸ்ட்ரிக் திரவப் படிகங்கள் பயன்படுகின்றன.

உயிரி அமைப்புகளில் திரவப் படிகங்கள்

வாழ்நிலைத் திசுக்களான தசைகள், நர்ம்புகள் ஆகியவை திரவப் படிகங்களின் பண்புகளை வெளிப்படுத்தும். ஈரல், சிறுநீரகம், மூளை ஆகியவற்றில் படியும் கொலஸ்ட்ரால் பெறுதிகள் திரவப்படிக நிலையில் இருக்கும்.

வினாக்கள்

1. திரவப் படிகங்கள் பற்றி ஒரு கட்டுரை வரைக.

2. திரவப் படிகங்கள் - பெயர்க் காரணம் கூறுக. இவற்றின் வகைகள் யாவை?

திருமதி. சுதா சௌந்திரபாண்டியன்

10. திண்ம நிலை
(The Solid State)

வரையறுக்கப்பட்ட கன அளவும், தெளிவான வடிவமைப்பும் உடைய தன்மையில் திரவங்கள், வாயுக்கள் ஆகியவற்றின்றும் வேறுபடுபவை திண்மங்கள். மேலும், திண்மங்களில் கட்டமைப்புக் கூறுகளான அணுக்கள், அயனிகள், மூலக்கூறுகள் ஆகியவை இடம் பெயர்வதில்லை. அக்கூறுகள் நிலையான இடத்தில் பொருந்தி உள்ளன; இருந்த இடத்திலேயே அவை அதிர்வு இயக்கங்களைப் பெற்றுள்ளன. திண்ம நிலையிலுள்ள மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நிலவும் ஒட்டிணைவு விசைகள் வலுவானவை. இறுகு திறனின்மை, மெதுவாக விரவும் தன்மை, கட்டுறுதியுடைமை, இயந்திர வலுவுடைமை ஆகியவை திண்மங்களின் தனிப்பண்புகள் ஆவன,

திண்மங்கள் இருவகைப்படும். (i) படிகத் திண்மங்கள் (ii) படிக வடிவற்ற திண்மங்கள்.

i) படிகத் திண்மங்கள்

படிகங்கள் என்பவை அடிப்படைக் கட்டமைப்புக் கூறுகளான அணுக்கள், அயனிகள், மூலக்கூறுகள் ஆகியவை முப்பரிமாணமாகத் திரும்பத் திரும்ப இடம் பெறும் பாங்கினால், அவை தயாரிக்கப்பட்ட முறையைச் சாராத, தனித் தன்மையுடைய வடிவ ஒழுங்கமைப்பைப் பெற்ற திண்மங்களாகும். ஒரு தனிப்படிகத்தில் இத்தகைய சீரான கட்டமைப்பு திண்மம் முழுவதிலும் ஒழுங்காகப் பரவி இருப்பதால், அதிலுள்ள எல்லா மையங்களும் சரிநிகர் சமானமானவை. NaCl உப்பை உருப்பெருக்கியின் வழியே நோக்கினால் அதன் வடிவம் ஒழுங்கான கனசதுரமாக இருப்பதைக் காணலாம். சில திண்மங்களில், சின்னஞ்சிறு உருஅளவுடைய பல படிகங்கள் நெருக்கமாக, ஓர் ஒழுங்கு முறையுடன் பொதிந்திருப்பதால் படிகங்களின் வடிவத்தைத் தெளிவாகக் காணவியலாது. ஒரு தாமிரக் கம்பியை மேலோட்டமாக நோக்கும் போது அது ஒரு

படிகப் பொருளாகத் தோற்றமளிப்பதில்லை; ஆனால் நுண்ணோக்கி வழியே நோக்கினால் அதன் படிகத்தன்மை புலப்படும். எனவே தாமிரக் கம்பி நுண்படிக அமைப்புடையது எனப்படும். (microcrystalline structure)

ii) படிகவடிவற்ற திண்மங்கள் (Amorphous Solids)

'Amorphous' என்ற சொல் கிரேக்க மொழியில் உருவமைப்பற்றது என்று பொருள்படும். அங்ஙனமே, கட்டமைப்புக் கூறுகள் திரவ நிலையில் உள்ளதைப் போன்ற, ஒழுங்கற்ற அடுக்குமானம் கொண்டுள்ளதால் தெளிவான வடிவத்தைப் பெற்றிராத பொருட்கள் படிக வடிவற்ற திண்மங்கள் எனப்படும். இவை அறை வெப்பநிலையில் மெதுவாகப் பாயும் நிலையிலுள்ள திரவத்தை ஒத்துள்ளன. மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நிலவும் ஈர்ப்பு விசை, திரவத்திலிருப்பதை விட அதிகமாக இருக்கும் காரணத்தால், இப்பொருட்கள் ஒழுங்கான வடிவம் பெறாத, கட்டுறுதியான பொருட்களாக உள்ளன. திண்மத்தைப் போன்ற தோற்றமுடைய கண்ணாடி இவ்வகைப்படும். கண்ணாடியை மிகைக் குளிர் செய்விக்கப்பட்ட (super-cooled) திரவம் என்று கூறலாம்.

படிகவடிவுடைய திண்மங்களுக்கும், படிக வடிவற்ற திண்மங்களுக்கும் இடையேயான வேறுபாடு

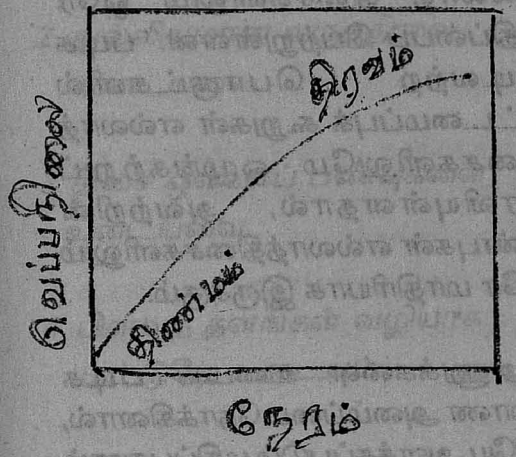
1. வடிவுடைமை

படிகப் பொருட்கள் சீரான ஒழுங்குடன் அடுக்கப்பட்ட துகள்களை உடையவை. எனவே வரையறுக்கப்பட்ட புறவடிவம் பெற்றவை. படிகவடிவற்ற பொருட்களில் துகள்கள் ஒழுங்கின்றி இருப்பதால் அவற்றுக்கு வடிவம் கிடையாது.

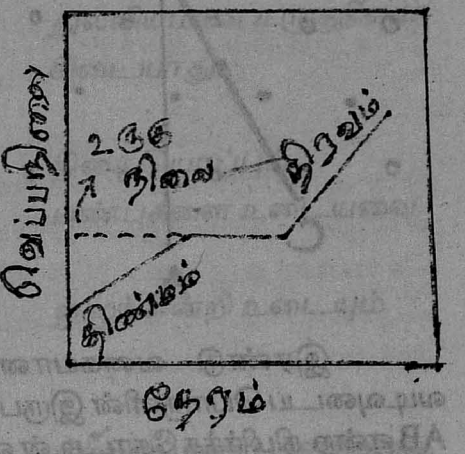
2. உருகுநிலை

படிகப் பொருட்கள் துல்லியமான உருகு நிலை உடையவை. படிவ வடிவற்ற பொருட்களுக்குத் துல்லியமான

உருகுநிலை கிடையாது. கண்ணாடியின் வெப்பநிலையை உயர்த்தினால், அது மிருதுவாகி திடீரென்று பாயுந்தன்மையைப் பெறும். இவற்றின் வெப்பநிலை - நேரம் வளைகோடுகளை நோக்குமிடத்து, படிகவடிவற்ற பொருள் சீரான வளைகோட்டைப் பெற்றிருக்கும். திண்ம நிலையிலிருந்து திரவ நிலைக்கான மாற்றம் தொடர்ச்சியாக நிகழும்.



படிக வடிவற்ற பொருளின் உருகுதல்



படிக வடிவுடைய பொருள் உருகுதல்

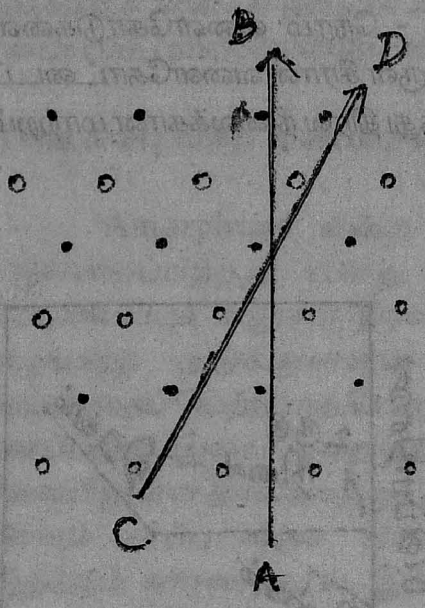
ஆனால் படிக வடிவுடைய பொருள் திண்ம நிலையிலிருந்து குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் திரவமாக மாறுகிறது. பொருள் முழுமையாகத் திரவமாகும் வரை வெப்பநிலை மாறாதிருக்கும்.

3. பிளவுத் தளங்கள் (Cleavage planes)

படிக வடிவுடைய பொருட்கள் உடையும் போது, சீரான பிளவுத் தளங்கள் வழியே சிறு படிகங்களாகப் பிரிகின்றன. இத்தளங்கள் ஒன்றுக்கொன்று குறிப்பிட்ட கோணத்தில் சாய்ந்துள்ளன.

படிகவடிவு அற்ற பொருட்கள் இத்தகைய பிளவுத் தளங்களின் வழியே உடைவதில்லை.

4. திசையொப்புப் பண்புகளும் (Isotropy) திசை ஒவ்வாப் பண்புகளும் (Anisotropy)



படிக வடிவற்ற பொருட்கள் திசையொப்புப் பண்புகளை உடையவை. மின் கடத்துதிறன், வெப்பக் கடத்துதிறன், ஒளி விலகல் எண் போன்ற பண்புகள் எல்லாத் திசைகளிலும் ஒரே மதிப்பைப் பெற்றுள்ளன. படிக வடிவற்ற பொருட்களில் கட்டமைப்புக் கூறுகள் எல்லாத் திசைகளிலுமே ஒழுங்கற்றுப் பரவியுள்ளதால், அவற்றின் பண்புகள் எல்லாத்திசைகளிலும் ஒரே மாதிரியாக இருக்கும்.

இரண்டு வகையான அணுக்களை உடைய படிக வடிவுடைய பொருளின் இருபரிமாண அமைப்பை நோக்கினால், AB என்ற நிமிர்ந்த கோட்டின் வழியே அளக்கப்படும் மதிப்புகளும் CD என்ற சாய்ந்த கோட்டின் வழியே அளக்கப்படும் மதிப்புகளும் வெவ்வேறானவை என்பது புலப்படும். ஏனெனில் நிமிர்ந்த கோடு, ஒரே வகையான அணுக்களின் வழிச் செல்கிறது; சாய்ந்த கோடு, வேறுபட்ட அணுக்களை ஒன்றுவிட்டொன்று அமையப் பெற்ற வரிசையின் வழிச் செல்கிறது. எனவே, படிக வடிவுடைய பொருட்களின் இயற்பியப்பண்புகள் திசைக்கேற்றவாறு மாறுபடுகின்றன. எனவே இவை திசை ஒவ்வாப் பண்புகள் எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக AgI படிகத்தின் வெப்ப விரிதல் குணகம் (coefficient of thermal expansion) ஒரு திசையில் நேர்மறையாகவும், அதற்கெதிர் திசையில் எதிர்மறையாகவும் உள்ளது.

5. சீர்மைப் பண்புகள்

படிக வடிவுடைய பொருட்கள் சீர்மைப் பண்புகளைப் பெற்றுள்ளன. படிவ வடிவற்ற பொருட்களுக்குச் சீர்மைப் பண்புகள் கிடையாது.

மேற்கண்ட வேறுபாடுகளைச் சுருக்கமாகப் பட்டியலிட்டால் பின்வருமாறு:

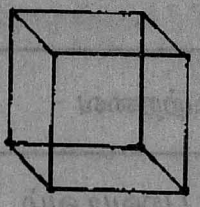
படிக வடிவுடையவை	படிக வடிவற்றவை
1. ஒழுங்கான புறவடிவம் உடையவை.	ஒழுங்கான புறவடிவம் அற்றவை.
2. துல்லியமான உருகுநிலை உடையவை.	துல்லியமான உருகுநிலை கிடையாது.
3. திசை ஒவ்வாப் பண்புகளை உடையவை.	திசை யொப்புப் பண்புகளை உடையவை.
4. பிளவுத் தளங்கள் வழியாக மட்டுமே உடையும்.	ஒழுங்கின்றி உடையும்.
5. சீர்மைப் பண்புகளை உடையவை	சீர்மைப் பண்புகளற்றவை.

படிகங்களின் புறப்பகுதிகள் (External Features)

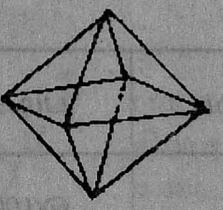
படிகத்தின் உட்புறத்திலான அணுக்களின் ஒழுங்கான கட்டமைப்பின் விளைவாகவே, அதன் வெளிப்புற வடிவம் அமைந்துள்ளது. படிகத்தின் புறவடிவின் பகுதிகளாவன:

i) முகப்புகள் (Faces) : -

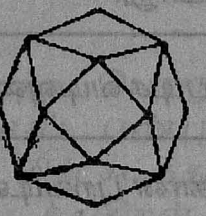
படிகங்கள் தட்டையான புறப்பரப்புகளை உடையவை. இந்தப் புறப்பரப்புகள் முகப்புகள் எனப்படும். சில படிகங்களில் எல்லா முகப்புகளும் ஒரே மாதிரியானவையாக (like faces) இருக்கும்; சில படிகங்களின் முகப்புகள் வேறுபட்ட வகைகளின் கலவையாக இருக்கும்.



கனசதுர முகப்பு



எண் முகி



கனசதுரமும் எண்முகியும் இணைந்த படிகம் - கலீனா

ஃபுளோர்ஸ்பார்

படிக்காரம்

2. உருவகைகள் (forms) : -

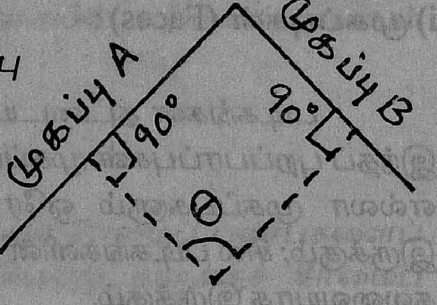
ஒரே பிரிவைச் சேர்ந்த முகப்புகள் உருவகைகள் எனப்படும். ஒரே மாதிரியான முகப்புகளை உடைய படிகங்கள் எளிய உருவகை என்றும், வெவ்வேறு மாதிரியான முகப்புகளை உடைய படிகங்கள் சேர்மான உருவகை (Combination forms) என்றும் கூறப்படும். ஃபுளோர்ஸ்பார், படிக்காரம் ஆகியவை எளிய உருவகைகள்; கலீனா சேர்மான உருவகையாகும்.

3. விளிம்புகள் (Edges) :-

அடுத்தடுத்த இரு முகப்புகள் ஒன்றை ஒன்று ஊடறுப்பதால் விளிம்புகள் கிடைக்கும்.

4. முகப்பிடைக் கோணங்கள் (Interfacial angles) :-

ஒரு படிகத்தின் இரு முகப்புகளுக்கிடையே ஏற்படும் கோணம் முகப்பிடைக்கோணம் எனப்படும்.



இவற்றுக்கிடையே உள்ள தொடர்பு

$f + c = e + 2$ ஆகும்.

f -முகப்புகளின் எண்ணிக்கை

c - கோணங்களின் எண்ணிக்கை

e - விளிம்புகளின் எண்ணிக்கை.

5. படிக அச்சுகள்

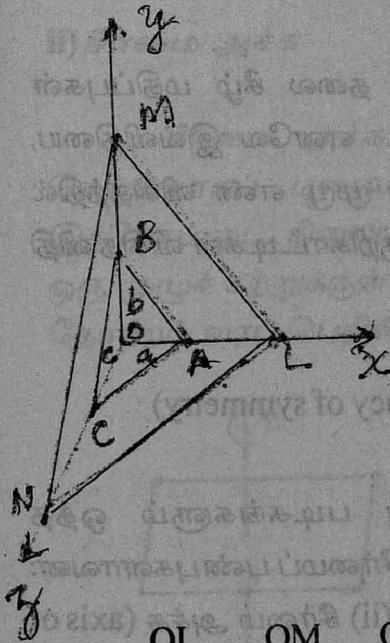
புறவெளியில் முகப்பின் இருப்பிடத்தை விளக்கும் பொருட்டுத் தேர்ந்தெடுக்கப்படும் திசைகள் அல்லது ஆயங்கள் படிக அச்சுகள் எனப்படும்.

படிகவியலின் விதிகள்

1. ஸ்டெனோவின் முகப்பிடைக் கோணம் மாறா விதி (Steno's Law of constancy of Interfacial angles):

ஒரே பொருளின் வெவ்வேறு படிகங்களில், ஒத்த இயற்பியச் சூழலில், ஒத்திசைவான முகப்புகளுக்கிடையே உள்ள கோணங்கள் மாறா மதிப்புடையவை.

2. அடிப்படை இடைத் தூரங்கள் விதி (Law of rational intercepts)



படிகங்களின் முகப்பையும், அவற்றின் உள்ளமைந்த தளங்களையும், ஒன்றுக்கொன்று 90^0 கோணத்தில் இருக்கும் மூன்று ஆயங்களின் உதவியால் குறிக்கலாம். ox, oy, oz என்பவை மூன்று ஆயங்களாகும். இவை LMN என்ற தளத்தால் வெட்டப்பட்டுள்ளன. OA=a, OB=b, OC=c என்பவை அலகு நீளங்கள். OL, OM, ON ஆகியவை இடை வெட்டுத் தூரங்கள் (intercepts) ஆகும். இடை வெட்டுத் தூரங்களை முறையே

$\frac{OL}{a}, \frac{OM}{b}, \frac{ON}{c}$ என்ற அலகுகளால் உணர்த்தலாம்.

இதைத் தலை கீழாக்கினால்,

$$\frac{a}{OL}, \frac{b}{OM}, \frac{c}{ON}$$

ஆகும். இவற்றுக்கிடையே உள்ள விகிதத்தை

$$\frac{a}{OL} : \frac{b}{OM} : \frac{c}{ON}$$ என்று எழுதலாம்.

$$\frac{a}{OL} = h; \quad \frac{b}{OM} = k; \quad \frac{c}{OM} = l$$

h, k, l ஆகியவை முழு எண்களாக இருக்கும்படியாக ஆயங்களும் அலகுகளும் தேர்ந்தெடுக்கப்படுகின்றன.

ஒன்றுக்கொன்று 90^0 கோணத்தில் உள்ள மூன்று ஆயங்களில், படிகத் தளம் ஏற்படுத்தும் இடைவெட்டுத் தூரங்கள் ஒன்றுக்கொன்று எளிய விகிதத்தில் இருக்கும்.

இடை வெட்டுத் தூரங்களின் தலை கீழ் மதிப்புகள் குறிகாட்டிகள் (indices) எனப்பட்டன. எனவே இவ்விதியை, "ஒரு படிகத்தின் குறிகாட்டிகள் எளிய முழு எண் விகிதத்தில் குறிக்கப்படும்" என்றும் கூறலாம். இது குறிகாட்டிகள் விகித விதி எனப்படும்.

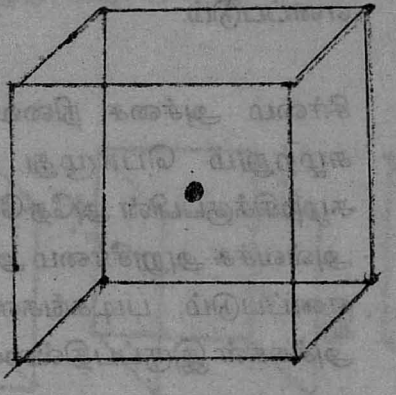
3. சீர்மை மாறா விதி (Law of constancy of symmetry)

"ஒரு பொருளின் பல்வேறு படிகங்களும் ஒத்த சீர்மைப்பண்புகளைப் பெற்றிருக்கும்". சீர்மைப் பண்புகளாவன: (i) சீர்மை மையம் (Centre of symmetry) (ii) சீர்மை அச்சு (axis of symmetry) (iii) சீர்மைத் தளம் (plane of symmetry)

படிகத்தின் சீர்மை உறுப்புகள் (Elements of symmetry)

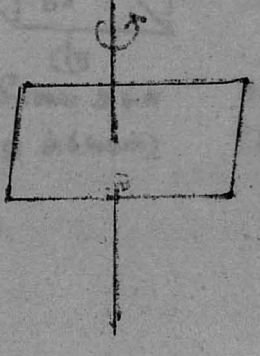
i) சீர்மை மையம்

சீர்மை மையம் என்பது படிகத்தினுள் இருக்கும் ஒரு மையப் புள்ளியாகும். இப்புள்ளியின் வழியாகச் செல்லும் எந்த ஒரு கோடும் படிகத்தின் புறப்பரப்பை இருதிக்கிலும் சமதூரத்தில் ஊடுருவும். ஒரு படிகத்தில் பல சீர்மைத்தளங்களும் பல சீர்மை அச்சுகளும் இருந்தாலும் ஒரு சீர்மை மையம் மட்டுமே இருக்க முடியும்.

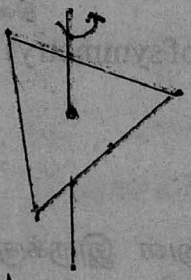


ii) சீர்மை அச்சு

சீர்மை அச்சு என்பது படிகத்தின் மையம் வழிச் செல்வதாகப் புனைவு செய்யப்பட்ட கற்பனைக் கோடு: இக்கோட்டை நிலையாக வைத்துப் படிகத்தைச் சுழற்றினால், ஒரு முழுச் சுற்றுக்குள், ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட தடவைகள் அதே தோற்றம் வரப் பெறின், அக்கோடு சீர்மை அச்சு எனப்படும்.

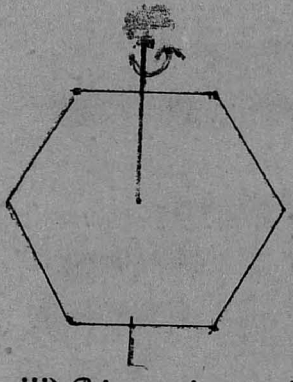


சீர்மை அச்சை நிலையாக வைத்துச் சுற்றும் பொழுது, 180^0 கோணச் சுழற்சிக்குப் பின் அதே தோற்றம் வந்தால், அவ்வச்சு இரட்டைச் சீர்மை அச்சு (diad axis) எனப்படும்.



சீர்மை அச்சை நிலையாக வைத்துச் சுழற்றும் பொழுது 120^0 கோணச் சுழற்சிக்குப் பின் அதே தோற்றம் வந்தால், அவ்வச்சு மும்மைச் சீர்மை அச்சு (triad axis) எனப்படும்.

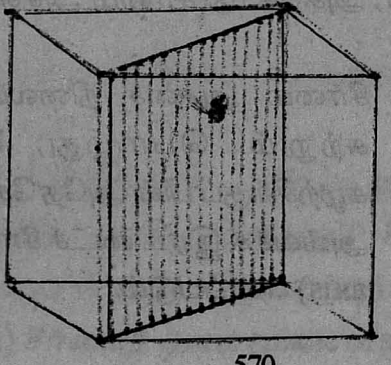
சீர்மை அச்சை நிலையாக வைத்துச் சுழற்றும் பொழுது 90^0 கோணச் சுழற்சிக்குப் பின் அதே தோற்றம் வந்தால், அவ்வச்சு நாற்சீர்மை அச்சு (tetrad axis) எனப்படும்.



சீர்மை அச்சை நிலையாக வைத்துச் சுழற்றும் பொழுது 60^0 கோணச் சுழற்சிக்குப்பின் அதே தோற்றம் வந்தால், அவ்வச்சு அறுசீர்மை அச்சு (Hexad axis) எனப்படும். படிகங்களில் ஐஞ்சீர்மை அச்சுகள் இருப்பதில்லை.

iii) சீர்மைத் தளம்

படிகத்தின் மையத்தை உள்ளடக்கிய ஒரு கற்பனைத் தளம், ஒன்றுக்கொன்று ஆடி-பிம்பத் தொடர்புடையனவாக உள்ள இரு பகுதிகளாகப் படிகத்தைப் பிரிக்குமானால், அத்தளம் சீர்மைத் தளம் எனப்படும்.

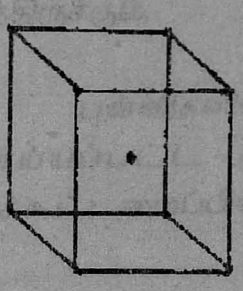


கனசதுர வடிவப் படிகத்தின் சீர்மைப் பண்புகள்

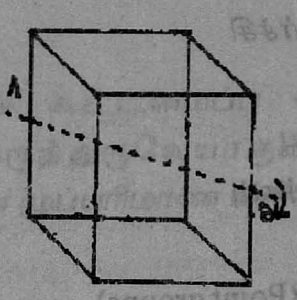
கன சதுர வடிவப் படிகத்தில்

சீர்மை மையம் - 1
சீர்மை அச்சுகள் - 13
சீர்மைத் தளங்கள் - 9

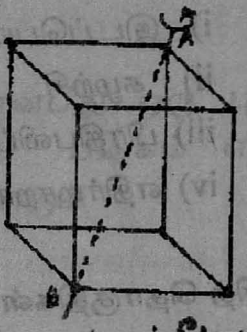
ஆக மொத்தம் இருபத்து மூன்று சீர்மை உறுப்புகள் உள்ளன.



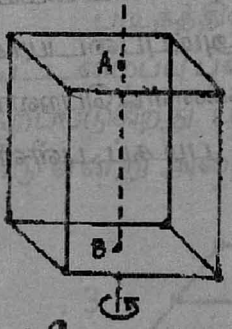
சீர்மை மையம்
(ஒன்று மட்டும்)



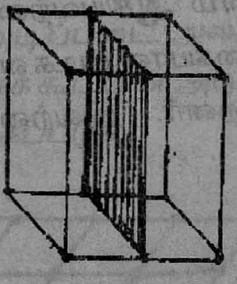
இரட்டைச் சீர்மை அச்சு
(ஆறு அச்சுகள்)



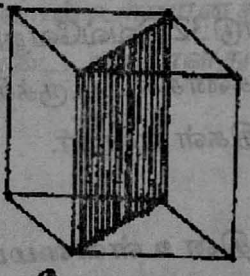
மும்மைச் சீர்மை அச்சு
(நான்கு அச்சுகள்)



நான்முனைச் சீர்மை அச்சு
(மூன்று அச்சுகள்)



சதுர சீர்மைத்தளம்
(மூன்று தளங்கள்)



நேர்வியப்பட்ட சீர்மைத்தளம்
(ஆறு தளங்கள்)

சீர்மைச் செயற்பாடுகள் (Symmetry operation)

மேற்கண்ட சீர்மைப் பண்புகள் சீர்மைச் செயற்பாடுகளைத் தோற்றுவிக்கின்றன.

சீர்மைச் செயற்பாடு என்பது ஒரு பொருளை ஓர் இயக்கத்திற்கு உள்ளாக்கி, அதன் முடிவில் அப்பொருளின் ஒவ்வொரு மையமும் அதனதன் இயல்பான இடத்திலேயே ஒன்றுபடுமாறு செய்வதாகும். இவ்வாறு ஒரே உருத் தோற்றத்தை மீண்டும் மீண்டும் தோன்றச் செய்யும் இயக்கங்களாவன:

i) இடப்பெயர்ச்சி
ii) சுழற்சி
iii) பிரதிபலிப்பு
iv) எதிர்மாறாக்கல்

புள்ளித் தொகுதிகள் (Point groups)

மேலே கூறப்பட்ட சீர்மைப் பண்புகளான சீர்மை மையம், சீர்மை அச்சு, சீர்மைத் தளம் ஆகியவற்றை அடிப்படையாகக் கொண்டு 32 வெவ்வேறு வகையான படிக வகைகளைப் பெறலாம் எனக் கணக்கிட்டிருக்கின்றனர். இவற்றைப் படிகப் புள்ளித் தொகுதிகள் என்பர்.

படிகத்தின் உள்ளமைப்பு

படிகத்தின் உள்ளமைப்பு என்பது படிகக்கூடு, (crystal lattice) அலகுக் கூடு (unit cell), கூட்டமைப்புத் தளம் (lattice plane) ஆகியவற்றால் விவரிக்கப்படுகிறது.

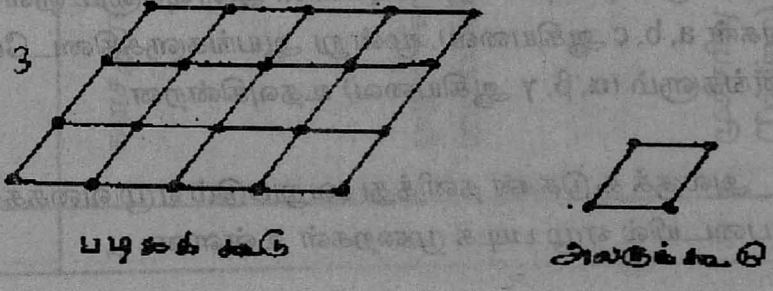
படிகக்கூடு அல்லது புறவெளிக் கூட்டமைப்பு: (Crystal lattice or space lattice)

படிகத்தின் புறத்தோற்றத்திலிருந்து ஊகிக்கக் கூடிய உட்புற ஒழுங்கமைப்பின் மூலம் கூடு அல்லது கூட்டமைப்பு பற்றிய கருத்துரு உருவானது. படிகத்திலுள்ள அயனி, அணு அல்லது மூலக்கூறு என்பது புள்ளியால் குறிப்பிடப்படும்போது, புறவெளியில் பல புள்ளிகளின் ஒருங்கு படுத்தப்பட்ட அமைப்பு, புறவெளிக் கூட்டமைப்பு அல்லது படிகக்கூடு எனப்படும். இதில் இடம் பெறும் எல்லாப் புள்ளிகளும் ஒன்றையொன்று ஒத்திருக்கும்; அல்லது, எல்லாப் புள்ளிகளின் சுற்றுச் சூழலும் ஒத்திருக்கும்.

புள்ளிகளின் கூட்டமைப்பு என்பது ஒரு புனைவு செய்யப்பட்ட கருத்துருவேயாகும். படிகம் என்பது இக்கூட்டமைப்பின் முப்பரிமாண விரிவாகும்.

அலகுக்கூடு (Unit cell)

படிகத்தின் கட்டமைப்பை விவரிக்க, அதன் புறவெளிக் கூட்டமைப்பு பல அடிப்படை அலகுகளால் உருவானது என்று கூறப்படுகிறது. படிகக் கூட்டின் அடிப்படை அலகானது அலகுக் கூடு என்று அழைக்கப்படும்.



i) படிகத்தின் மீச்சிறு கூறு படிகக் கூடாகும். அலகுக் கூட்டைப் பல தடவை பெருக்கினால் புறவெளிக் கூடு கிடைக்கும்.

ii) முழுமையான படிகத்தின் வரையறுக்கப்பட்ட ஒழுங்கமைப்பை எடுத்துக்காட்டும் மீச்சிறு மாதிரிக்கூறாக அலகுக்கூடு விளங்குகிறது.

iii) படிகக் கூட்டை உருவாக்கும் சின்னஞ்சிறு வடிவமைப்பே அலகுக் கூடு, முப்பரிமாணப் பெருக்கமாக அலகுக்கூடுகள் அமைவதால் படிகம் உருவாகிறது.

iv) படிகத்தின் எல்லாக் கட்டமைப்புப் பண்புகளையும் அலகுக் கூடு பெற்றுள்ளது.

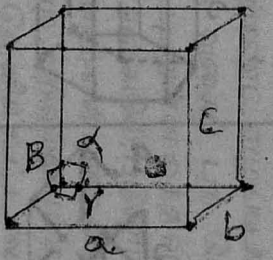
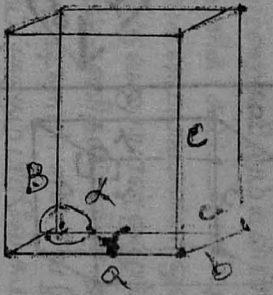
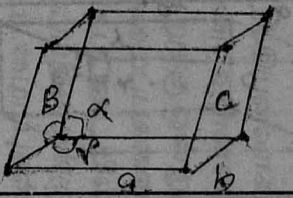
கூட்டமைப்புத் தளம் (Lattice Planes)

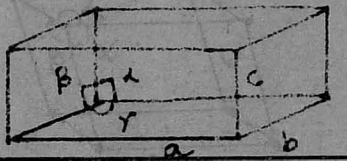
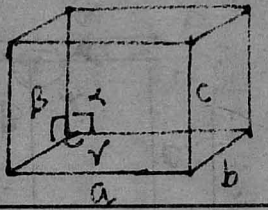
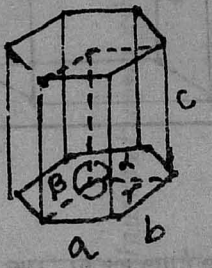
படிகக் கூட்டிலுள்ள எல்லாப் புள்ளிகளும், சமமான இடைவெளிகளில் இணையாக அமைந்த தளங்களில் உள்ளடங்குகின்றன. இந்தத் தளங்கள் கூட்டமைப்புத் தளங்கள் எனப்படும்.

படிக முறைகள் (Crystal systems)

ஒரு படிகத்தின் வேதிக் கூறுகளுக்கேற்ப, படிகங்கள் வகைப்படுத்தப்படுகின்றன. ஒரு படிகத்தின் வடிவமைப்புக்கு, அதன் அலகுக் கூட்டின் விளிம்புகளின் அளவுகளும் (நீள, அகல உயரங்கள் a, b, c ஆகியவை), மூன்று ஆயங்களுக்கிடையேயான கோணங்களும் (α, β, γ ஆகியவை) உதவுகின்றன.

அலகுக் கூடுகளின் தனித்து வேறுபடும் ஏழு வகைகளின் அடிப்படையில் ஏழு படிக முறைகள் உள்ளன.

	படிகத்தின் பெயர்	படிக அச்சுகளும் முகப்பிடைக் கோணங்களும்	அலகுக் கூட்டின் வடிவமைப்பும் எடுத்துக்காட்டுகளும்	
1.	கனசதுரம்	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$		NaCl KCl CaF_2 படிக்காரங்கள் வைரம்
2.	ஒரு சரிவு (monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^0$ $\gamma \neq 90^0$		$Na_2 SO_4 . 10H_2O$ $NaHCO_3$ $Fe SO_4 7H_2O$ மானோகிளினிக் சல்பர்
3.	முச்சரிவு (Triclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$		$Cu SO_4 . 5H_2O$ $K_2 Cr_2O_7$ $H_3 BO_3$

4.	நாற்கோணப் (Tetragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$		$NiSO_4$ $K_4 Fe(CN)_6$ SnO_2 TiO_2
5.	சாய்சதுரம் (Rhombic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$		KNO_3 $Ba SO_4$ $Mg SO_4 . 7H_2O$ சாய்சதுர சல்பர்
6.	சாய்கன சதுரம் (Trigo -nal or Rhom -bohedral)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$		$Ca CO_3$ $Na NO_3$ $K MnO_4$
7.	அறுபட்டைப் படிகம் (Hexagonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^0$ $- 120^0$		கிராஃபைட் SiO_2 Ag I பனிக்கட்டி $Pb I_2$ ZnO.

மேற்கண்ட பட்டியலிலிருந்து அறியப்படுவது

i) கனசதுர வடிவத்திலும் சாய்கன சதுரவடிவத்திலும் விளிம்புகள் ஒத்த அளவுடையதாக உள்ளன.

ii) கனசதுர, நாற்கோணப்படிகம், சாய்துர வடிவங்களில் மட்டும் எல்லா முகப்பிடைக் கோணங்களும் சமமாக 90^0 மதிப்பை உடையன.

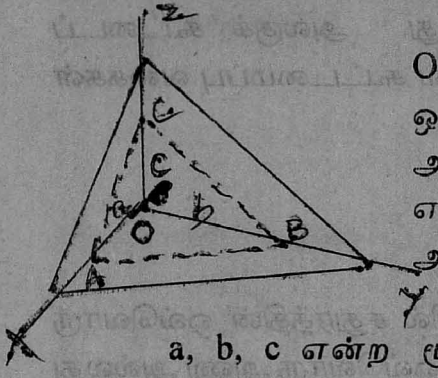
பிரவே கூட்டமைப்புகள் (Bravais Lattices)

மேற்கண்ட ஏழு படிக முறைகளிலும் உள்ளடங்கியனவாக, பதினான்கு வகைப் புற வெளிக் கூட்டமைப்புகள் உள்ளன. படிகக் கூட்டிலுள்ள ஒத்த வகை மையங்களை, ஒன்றுக்கு ஒன்று வேறுபடும் வகையில், பதினான்கு வகையான ஒழுங்கமைப்புகளை உருவாக்கலாம் என்பதை வடிவ கணிதவியலின் அடிப்படையில் பிரவே என்ற அறிவியலார் காட்டினார். எனவே இப்பதினான்கு வகைப் புற வெளிக் கூட்டமைப்புகளும் பிரவே கூட்டமைப்புகள் என்றழைக்கப்பட்டன.

	படிக முறை	பிரவே கூட்டு அமைப்புகளின் எண்ணிக்கை	பிரவே கூட்டமைப்புகள்
1.	கனசதுரம்	3	i) எளிய கன சதுரம் (Simple cube) ii) பொருள் மைய கன சதுரம் (Body centred cube) iii) முகப்பு மைய கனசதுரம் (Face centred cube)
2.	ஒரு சரிவு அச்சுப் படிகம்	2	i) எளிய ஒரு சரிவு அச்சுப் படிகக் கூடு ii) நுனி மைய ஒரு சரிவு அச்சுப் படிகக் கூடு (End centred monoclinic lattice)

மில்லர் குறிகாட்டிகள் (Miller's indices)

கூட்டு அமைப்புத் தளங்களை எளிய முறையில் குறிப்பிடுவதற்கு மில்லர் குறிகாட்டிகள் பயன்படுகின்றன.



OX,OY, OZ ஆகிய மூன்று கோடுகளும் ஒன்றுக் கொன்று 90° கோணத்தில் அமைந்த மூன்று ஆயங்களாகும். ABC என்பது அலகுக் கூட்டின் தளம் அல்லது அலகுத் தளமாகும்.

a, b, c என்ற மூன்று இடைவெளிகளும் அலகு தூரங்களாகும். LMN என்பது ஒரு படிகக் கூட்டின் தளம் எனில், OL, OM, ON ஆகியவை OX, OY, OZ ஆகிய அச்சுகளில் இத்தளம் ஏற்படுத்தும் இடைவெட்டுத் துண்டங்களாகும். எடுத்துக்காட்டாக, LMN என்ற தளம் இவ்வச்சுகளை முறையே 3a, 2b, 2c என்ற தூரங்களில் வெட்டுமானால், தளத்தின் இடைவெட்டுத் தூரங்களின் விகிதம் 3a: 2b: 2c ஆகும். *3, 2, 2* ஆகியவை முழு எண்கள். இவை வீஸ் (Weiss) குறிகாட்டிகள் எனப்படும்.

வீஸ் குறிகாட்டிகளைப் பயன்படுத்துவதில் ஒரு குறை உள்ளது. அச்சுக்கு இணையாக உள்ள ஒரு தளம், அந்த அச்சை முடிவிலா தூரத்தில் வெட்டும். அதன்படி, ஒரு தளம் OX, OY அச்சுகளை முறையே 2a, b தூரங்களில் வெட்டி, OZ அச்சுக்கு இணையாக இருந்தால் அதன் வீஸ் குறிகாட்டிகள் *2, 1∞* ஆகும். இவ்வாறு முடிவிலிகளைப் பயன்படுத்துவதைத் தவிர்க்க, இவ்வெட்டுத் துண்டங்களின் விகிதத்தின் தலைகீழ் மதிப்புகளே தற்காலத்தில் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இந்தத் தலைகீழ் மதிப்புகளைச் சரியான எண்ணால் பெருக்கி, எளிய முழு எண் விகிதமாகப் பெற்று அது மில்லர் குறிகாட்டி என்ற பெயரால் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

வீஸ் குறிகாட்டி :- 3:2:2.

தலைகீழ் மதிப்பு :- $\frac{1}{3} : \frac{1}{2} : \frac{1}{2}$

6-ஆல் பெருக்கினால்:- 2:3:3

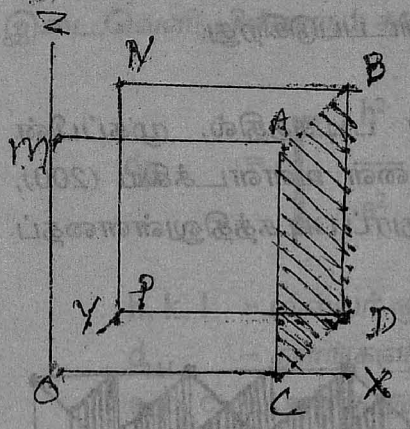
மில்லர் குறிகாட்டி மூலம், தளம் (2 3 3) என்று குறிக்கப்படும்

இவ்வாறே, வீஸ்குறிகாட்டி - 2:1: ∞

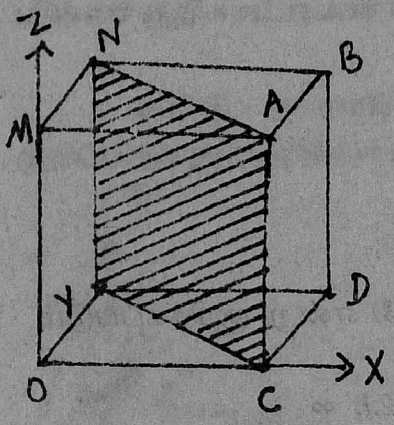
தலைகீழ் மதிப்பு - $\frac{1}{2} : \frac{1}{1} : \frac{1}{\infty}$

2-ஆல் பெருக்க - 1:2:0 தளம் (1 2 0) ஆகும்.

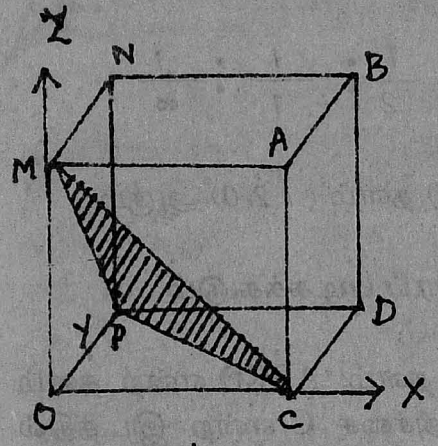
மில்லர் குறிகாட்டிகளும், கனசதுரப் படிகக்கூடும்



(100) தளம்: ABCD என்ற தளம் OX அச்சை C என்ற இடத்தில் வெட்டுகிறது. OY, OZ அச்சுகளை எந்த இடத்திலும் வெட்டவில்லை. மாறாக ABCD என்ற தளம் அவ்வச்சுகளுக்கு இணையாக உள்ளது. எனவே OY, OZ ஆகிய அச்சுகளைத் தளம் முடிவிலா தூரத்தில் வெட்டுவதாகக் கருதப்படும். கனசதுரத்தின் விளிம்புகள் ஓரலகு நீளம் உடையவை எனக் கருதப்படின், இடைவெட்டுத் துண்டங்களின் விகிதம் 1a:∞b :∞c ஆகும். அதாவது வீஸ் குறிகாட்டிகள் 1, ∞, ∞ ஆகும். இதிலிருந்து மில்லர் குறிகாட்டிகள் 100 என்று பெறப்படுகின்றன. ABCD என்ற தளம் (100) தளம் என்று குறிப்பிடப்படுகிறது.

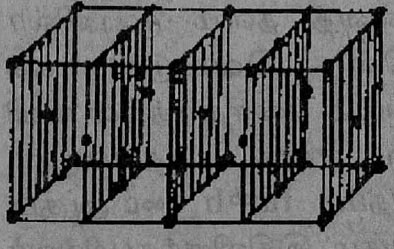


(110) தளம்: ANPC என்ற தளம் OX, OY ஆகிய இரு அச்சுகளை C, P ஆகிய இடங்களில் வெட்டுகிறது. OZ அச்சுக்கு இணையாக உள்ளது. எனவே மில்லர் குறிகாட்டிகள் *1,1,0* ஆகும். இத்தளம் *(110)* தளம் என்று குறிப்பிடப்படுகிறது. மூலை விட்டத் தளம் என்றும் இதனைக் கூறலாம்.

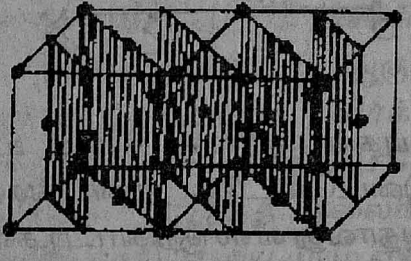


(111) தளம்: MPC என்ற தளம் OX, OY, OZ ஆகிய மூன்று அச்சுகளையும் முறையே C, P, N ஆகிய இடங்களில் வெட்டுகிறது. எனவே இத்தளம் *(111)* தளம் என்று குறிப்பிடப்படுகிறது.

முகப்பு மைய கன சதுரப் படிகத்தில், முகப்பின் மையங்களில் அமைந்துள்ள துகள்களை உள்ளடக்கிய *(200)*, *(220)* ஆகிய தளங்களும், எளிய கனசதுரப் படிகத்திலுள்ளதைப் போன்ற *(111)* தளமும் இருக்கக் கூடும்.

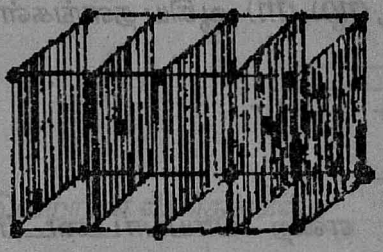


(200) தளம்

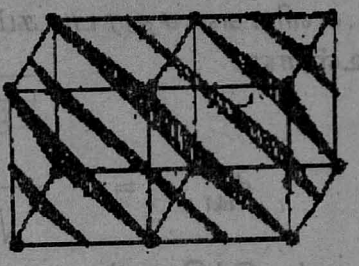


(220) தளம்

பொருள் மைய கன சதுரத்தில் (200), (110) தளங்களுடன். (222) தளமும் உள்ளது.



(200) தளம்



(222) தளம்

அடுத்தடுத்த தளங்களுக்கிடையிலான இடைவெளிகள்

விளிம்புகள் ஒன்றுக் கொன்று செங்குத்தாக இருக்கக் கூடிய படிக முறைகளில், அடுத்தடுத்த தளங்களுக்கிடையிலான இடைவெளி, பின்வரும் கணக்கீட்டின் மூலம் அளக்கப்படுகிறது.

$$d_{hkl} = \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{1/2}$$

h, k, l - மில்லர் குறிகாட்டிகள்

d_{hkl} - தளங்களுக்கிடையிலுள்ள தூரம்

a, b, c - அலகு தூரங்கள்.

ஒரு கனசதுரப் படிகக் கூட்டில், a = b = c

எனவே, $$d_{hkl} = \left[\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right]^{-1/2}$$

$$= \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

I. எளிய கன சதுர படிகம்:- இதில் (100), (110), (111) ஆகிய தளங்கள் உள்ளன.

$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ என்ற வாய்பாட்டைப் பயன்படுத்தினால்,

$$d_{100} = \frac{a}{\sqrt{1 + 1 + 0}} = a$$

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{1 + 0 + 0}} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1 + 1 + 1}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

இவற்றின் விகிதங்கள்:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$= 1.0.707 : 0.577.$$

II. முகப்பு மைய கனசதுரப் படிகம்:- இதில் (200), (220), (111) ஆகிய தளங்கள் உள்ளன.

$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ என்ற வாய்ப்பாட்டைப் பயன்படுத்தினால்,

$$d_{200} = \frac{a}{\sqrt{2^2 + 0 + 0}} = \frac{a}{2}$$

$$d_{220} = \frac{a}{\sqrt{2^2 + 2^2 + 0}} = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

இவற்றின் விகிதங்கள்

$$d_{200} : d_{220} : d_{111} = \frac{1}{2} : \frac{1}{2\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$= 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{2}{\sqrt{3}}$$

$$= 1 : 0.707 : 1.154$$

III. பொருள் மைய கனசதுரப் படிகம்:- இதில் (200), (110), (222) ஆகிய தளங்கள் உள்ளன.

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தினால்

$$d_{200} = \frac{a}{\sqrt{2^2 + 0 + 0}} = \frac{a}{2}$$

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0}} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

$$d_{222} = \frac{a}{\sqrt{2^2 + 2^2 + 2^2}} = \frac{a}{2\sqrt{3}}$$

இவற்றின் விகிதம்

$$d_{200} : d_{100} : d_{222} = \frac{1}{2} : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{2\sqrt{3}}$$

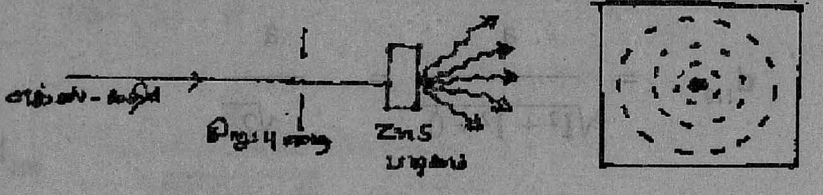
$$= 1 : \sqrt{2} : 1/\sqrt{3}$$

1:1.414:0.577.

X-கதிரும் படிகங்களின் உள்ளமைப்பும்

எக்ஸ்-கதிர்கள் மிகக் குறுகிய அலை நீளங்களை உடைய மின்காந்த அலைகளாகும். எக்ஸ்-கதிர்களின் அலைப்பண்பை உறுதி செய்ய வேண்டுமாயின், விளிம்பு வளைவுச் சோதனைகளை நிகழ்த்த 1. செ.மீ. இடைவெளியில் 40 மில்லியன் கீற்றுகள் கொண்ட கீற்றணி (grating) தேவைப்பட்டது. அத்தகைய கீற்றணியைத் தயாரிக்க நடைமுறையில் இயலாது. ஆனால் படிகங்களில் ஒழுங்காக அடுக்கப்பட்டுள்ள அணுக்களுக்கு இடையே உள்ள தூரம் 10^{-8} செ.மீ என்பதைப் படிகவியல் ஆய்வாளர்கள் கண்டறிந்தனர். எக்ஸ்-கதிர்களின் அலை நீளமும் 10^{-8} செ.மீ. அளவில் இருப்பதால், படிகங்களை முப்பரிமாண கீற்றணியாகப் பயன்படுத்தலாம் என்று கருதப்பட்டது. பல்வேறு ஆய்வுகள் மூலம் இக்கருத்து வெற்றிகரமாக மெய்ப்பிக்கப்பட்டது.

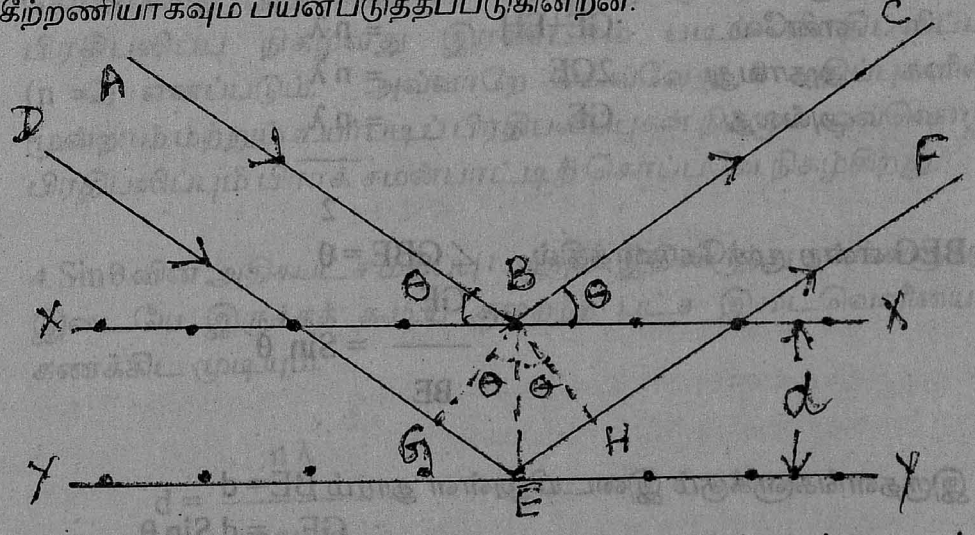
லாவ் (Laue) என்பவர் ஸிங்க் சல்பைடு படிகத்தின் மீது X-கதிரைப் படச் செய்து, விளிம்பு வளைவிற்குள்ளான X-கதிரைப் புகைப்படத் தட்டில் விழச் செய்தார்.



புகைப்படத் தட்டில் ஒரு மையப் புள்ளியும், அதனைச் சுற்றி ஒழுங்கான அமைப்புடன் மேலும் பல புள்ளிகளும் காணப்பட்டன. வெவ்வேறு படிகங்களுக்கு வெவ்வேறு பாங்கில் விளிம்பு வளைவுப் புகைப்படம் கிடைத்தது. இந்த ஆய்வு, எக்ஸ்-கதிரின் அலைப்பண்பை நிரூபித்ததுடன், முப்பரிமாணப் படிகக் கூட்டில் அணுக்கள் சீரான ஒழுங்குடன் அடுக்கப்பட்டுள்ளன என்பதையும் நிரூபித்தது. ஆனால் விளிம்பு வளைவுப் புகைப்படத்தைப் புரிந்து விளக்கம் காண்பது கடினமாக இருந்தது.

பிராக் சமன்பாட்டை வருவித்தல்

W.H. பிராக் என்பவரும் அவரது மகனான W.L. பிராக் என்பவரும் எக்ஸ்-கதிர்கள் படிகத்தில் பட்டுப் பிரதிபலிப்பதை ஆராய்ந்து, படிகத்தின் தன்மைகளை எளிய முறையில் வெளியிட்டார்கள் இம்முறையில், ஒரே அலைநீளமுள்ள x-கதிர்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன; படிகங்கள் ஊடுருவல் கீற்றணியாகவும் (transmission grating) விளிம்பு வளைவுக் கீற்றணியாகவும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.



XX, YY ஆகியவை ஒரு படிகத்தின் கூட்டமைப்புத் தளங்களாகும். C ன் இடையே உள்ள இடைவெளி 'd' ஆகும். λ என்ற ளமுடைய x-கதிர்கள் படிகத் தளத்தைத் தொடும் கோணம் (gl angle) θ ஆகும். x-கதிர்க் கற்றையின் ஒரு பகுதி படிகத்தின்

மேல் தளத்திலிருந்து θ என்ற மீள் கோணத்தில் பிரதிபலிக்கப்படுகின்றது. எஞ்சிய பகுதி படிகத்தை ஊடுருவி உட்புகுந்து அடுத்தடுத்த கூட்டமைப்புத் தளங்களிலிருந்து பிரதிபலிக்கப்படுகிறது.

AB, DE ஆகியவை இணையாகப் படிகத்தின் அடுத்தடுத்த தளங்களில் படும் கதிர்கள். AB என்ற கதிர் படிகத்தின் மேல்தளத்தில் B என்ற இடத்தில் பட்டு, BC வழியே மீள்கிறது. DE என்பது அடுத்துள்ள தளத்தில் E என்ற இடத்தில் பட்டு EF வழியே மீள்கிறது. ABC என்ற கதிரை விட GE + EH அளவுள்ள கூடுதல் பாதை வழியாக DEF செல்கிறது. மீள்கதிர்கள் இணைந்து வலிமையான கதிராக வெளிச்செல்ல வேண்டுமாயின், அவற்றின் பாதை வேறுபாடானது, கதிரின் அலைநீளத்தின் முழுஎண் மடங்காக இருக்க வேண்டும்.

அதாவது பாதை வேறுபாடு = $n\lambda$

ஆனால் பாதை வேறுபாடு = GE + EH

ஆனால் GE = EH

எனவே, GE+EH = $n\lambda$

அதாவது 2GE = $n\lambda$

அல்லது $GE = \frac{n\lambda}{2}$

BEG என்ற முக்கோணத்தில் $\angle GBE = \theta$

$$\frac{GE}{BE} = \sin\theta$$

இருதளங்களுக்கும் இடையிலுள்ள தூரம் BE = d

$\therefore GE = d \sin\theta.$

எனவே $2d \sin\theta = n\lambda.$

இதனை மாற்றி எழுதினால்,

$$n\lambda = 2d \sin\theta.$$

இதில் n = முழு எண் (1, 2, 3 . . .)
λ = x- கதிரின் அலைநீளம்
d = தளங்களுக்கு இடையே உள்ள தூரம்
θ = படுகோணம்.

சமன்பாட்டின் தனிச் சிறப்புகள்

1. தெரிந்த அலைநீளமுடைய x-கதிர்களைப் பயன்படுத்தினால், அணுக்களுக்கு இடையிலுள்ள தூரமான d அளவிடப்படும். அணுக்களுக்கு இடையிலுள்ள தூரம் தெரிந்த படிகத்தைப் பயன்படுத்தினால், x-கதிரின் அலைநீளத்தைக் கணக்கிடலாம்.

2. எக்ஸ்-கதிர் விளிம்பு வளைவு நிகழத் தேவையான நன்னிலைகளை பிராக் சமன்பாட்டின் மூலம் அறியலாம்.

3. ஒரு குறிப்பிட்ட படுகோணத்தில் (θ) அதிகபட்சப் பிரதிபலிப்பு நிகழும். இது முதற்படிப் பிரதிபலிப்பு (n=1) எனப்படும். θ என்ற கோணத்தை அதிகரித்தால், மற்றொரு முறை அதிகபட்சப் பிரதிபலிப்பு நிகழ்வது இரண்டாம் படிப் பிரதிபலிப்பு (n =2) எனப்படும். அவ்வாறே வெவ்வேறு θ மதிப்புகளில் மூன்றாம் மற்றும் உயர்படிப் பிரதிபலிப்புகள் நிகழும். ஒவ்வொரு பிரதிபலிப்பும் பிராக் சமன்பாட்டிற் கொப்பவே நிகழ்கிறது.

4. Sin θ வின் அதிகபட்ச மதிப்பு 1 ஆகும். இதிலிருந்து தளங்களுக்கு இடையே இருக்கக் கூடிய குறைந்த பட்ச இடைவெளியைக் கணக்கிட முடியும்.

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

$\sin\theta = 1$ ஆக இருக்கும் போது,

$$d = \frac{n\lambda}{2}$$

முதற்படிப் பிரதிபலிப்பிற்கு n = 1

$$d = \frac{\lambda}{2}$$

எனவே விளிம்பு வளைவு மாதிரிகள் கிடைக்க வேண்டுமாயின் தளங்கட்கு இடையிலுள்ள தூரம் λ/2 அல்லது அதற்கு மேற்பட்டிருக்க வேண்டும்.

5. ஒரு குறிப்பிட்ட படிகத் தளத்திலிருந்து, குறிப்பிட்ட அலை நீளமுடைய எக்ஸ்-கதிர், பல பிரதிபலிப்புகளுக்கு உள்ளாகும் போது, அதிகபட்ச ஒளிச் செறிவுடைய பிரதிபலிப்புக் கோணங்களின் சைன் (sine) மதிப்புகள் எளிய விகிதத்திலிருக்கும் பிராக் சமன்பாட்டின்படி,

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

$$\sin\theta = n\frac{\lambda}{2d}$$

d, λ ஆகியவை மாறிலிகள்.

எனவே $\sin\theta$ = n x மாறிலி,

n முழு எண்ணானதால்,

n = 1 எனில் $\sin\theta_1$ = 1 x மாறிலி

n = 2 எனில் $\sin\theta_2$ = 2 x மாறிலி

n = 3 எனில் $\sin\theta_3$ = 3 x மாறிலி

$\sin\theta_1 : \sin\theta_2 : \sin\theta_3 = 1:2:3$

எடுத்துக்காட்டாக, NaCl படிகத்தின் கனசதுர முகப்பில் முதற்படி, இரண்டாம்படி, மூன்றாம்படிப் பிரதிபலிப்புகளுக்குரிய பிரதிபலிப்புக் கோணங்கள் 5.9°, 11.85°, 18.15° ஆகும்.

$\sin\theta_1 = \sin 5.9 = 0.103$

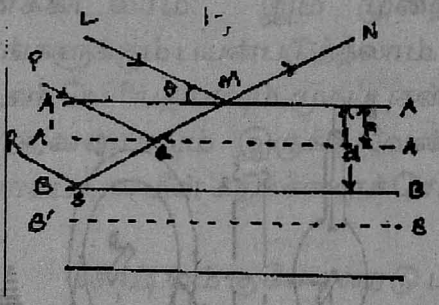
$\sin\theta_2 = \sin 11.85 = 0.205$

$\sin\theta_3 = \sin 18.15 = 0.312$

$\sin\theta_1 : \sin\theta_2 : \sin\theta_3 = 0.103 : 0.205 : 0.312$

$= 1 : 2 : 3.$

6. d என்ற இடைவெளியில் அமைந்த இரு தளங்களுக்கு இடையில் x என்ற தூரத்தில் வேறு தளங்களும் அமைந்துள்ளன வெனில்,



LM என்ற பாதைக்கும் RSM என்ற பாதைக்கு முள்ள வேறுபாடு அலை நீளத்தின் முழு எண் மடங் காக இருந்தால் வெளி வரும் மீள்கதிர் பொலி வுடன் இருக்கும். LMN க்கும் PQN க்கும் உள்ள

பாதை வேறுபாடு $= \frac{nx\lambda}{d}$

$2d \sin\theta = n\lambda$

$2x \sin\theta = \frac{nx\lambda}{d}$

இதன் மதிப்பு அலைநீளத்தின் முழு எண் மடங்காக இருந்தால் மீண்டு வரும் கதிர் வலிமையுடையதாக இருக்கும்; ஆனால் $\frac{nx\lambda}{d}$ யின் மதிப்பு $1/2\lambda$, $3/2\lambda$ . . போன்று λ வின் பின்ன மடங்காக இருந்தால், A'A' தளத்திலிருந்து மீட்சியுற்ற x-கதிரும், BB தளத்திலி ருந்து மீட்சியுற்ற கதிரும் ஒன்றுக்கொன்று எதிர்த்து வலுவிழந்து விடும். x-கதிர் நிறமாலையின் செறிவிலிருந்து, படிகத்திலுள்ள புறவெளிக் கூட்டமைப்பின் வெவ்வேறு தளங்களின் அமைப்பை அறியலாம்.

படிக அமைப்பைச் சோதனை மூலம் அறிதல்

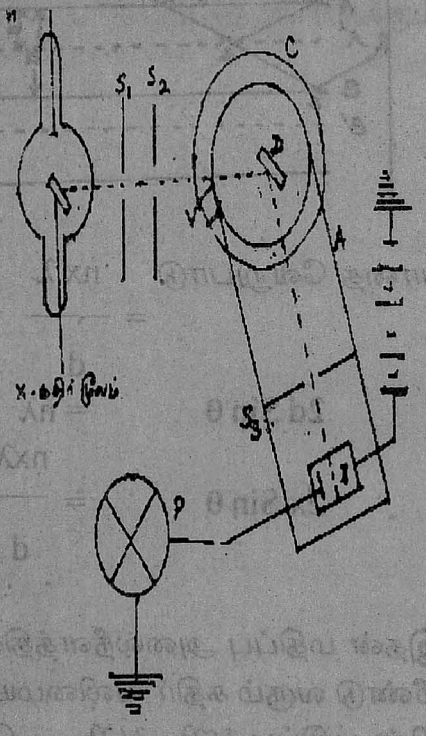
எக்ஸ்-கதிர் விளிம்பு வளைவைப் பயன்படுத்திப் படிகத்தின் உள்ளமைப்பை அறியப் பின் வரும் ஆய்வு முறைகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

i) பிராக் x-கதிர் நிறமாலை மானி (x-ray spectrometer)
ii) சுழலும் படிக முறை (Rotating crystal method)
iii) x-கதிர் தூள் முறை (x-ray powder method).

1) x-கதிர் நிறமாலை மானி

நிறமாலை மானியின் பகுதிகள்:

i) x - கதிர் மூலம்
ii) S_1, S_2 என்ற சிறு புழைகள்
iii) ஒரு செங்குத்து அச்சில் சுழலக் கூடிய தட்டு C
iv) படிகம் வைக்கப்படும் இடம் D
v) தட்டின் சுழற்கோணத்தை அளக்கும் அளவுகோல் V
vi) அயனிக்கலம் I யுடன் படிகத்தட்டை இணைக்கும் A
vii) x-கதிர்ச்செறிவை அளக்கும் மின்மானி P.
viii) எக்ஸ்-கதிர் கற்றை சிதறாமல் தடுக்கும் புழை S_3



ஒரே அலைநீளமுள்ள x-கதிர்க் கற்றையொன்று x-கதிர்க் குழாயின் எதிர்-எதிர் மின்வாயிலிருந்து S_1, S_2 ஆகிய சிறு புழைகள் வழியாக D என்ற படிகத்தின் ஒரு முகப்பில் பட்டு பிரதிபலிக்கப்படுகிறது. S_3 என்ற துளை வழியாக I என்ற அயனிக் கலத்தில் மீள்கதிர் நுழைகிறது. C என்ற சுழல் தட்டின் மீது

படிகம் வைக்கப்பட்டுள்ளது. சுழல் கோணத்தை V என்ற அளவு கோல் மூலம் அறியலாம். தட்டைச் சுழற்றுவதன் மூலம் தொடு கோணத்தைத் தேவைக்கு ஏற்றவாறு மாற்ற இயலும். ஆரம்பத்தில் குறைந்த அளவுள்ள தொடு கோணத்தில் தொடங்கி, படிப்படியாக கோணம் அதிகரிக்கப்படுகிறது. அயனிக்கலத்தில் மீள்கதிரின் செறிவு அளக்கப்படுகிறது. அதிக பட்சச் செறிவை ஏற்படுத்தும் கோணம் θ முதற்படி பிரதிபலிப்பை ஏற்படுத்துவதாகக் கருதப்படும் x-கதிரின் அலைநீளத்தை மாறாமல் வைத்திருந்தால், $2d\sin\theta = n\lambda$ என்ற சமன்பாட்டில் d க்குத் தகுந்தவாறு θ மதிப்பு மாறும். θ வின் மதிப்பிலிருந்து, n-ன் மதிப்பு தெரிந்திருந்தால், d யைக் கணக்கிடலாம். இம் முறையைப் படிகத்தின் எல்லாத் தளங்களுக்கும் பயன்படுத்தலாம். சோதனைக்கு உட்படுத்தப்படும் படிகம் பெரியதாகவும், முகப்புகள் ஒழுங்கான முறையில் அமையப் பெற்றனவாகவும் இருக்க வேண்டும். ஒவ்வொரு முகப்பையும் ஆராயப் பல மீள் கதிர்களைச் சோதனைக்கு உட்படுத்த வேண்டும்.

சோடியம் குளோரைடு படிகத்தின் (100) முகப்பிலிருந்து கிடைத்த செறிவு மிக்க மீள்கதிர்களின் முதற்படி, இரண்டாம்படி, மூன்றாம்படிப் பிரதிபலிப்புக் கோணங்கள் முறையே 5.9°, 11.85°, 18.15° ஆகும். இவற்றின் சைன் மதிப்புகளின் விகிதம் எதிர்பார்த்தபடி 1:2:3 ஆக உள்ளது.

மேலும் (100), (110), (111) முகப்புகளிலிருந்து பெறப்பட்ட முதற்படி x- கதிர் மாலையின் தொடு கோணங்கள் முறையே 5.9°, 8.4°, 5.2° ஆகும். இவற்றிலிருந்து,

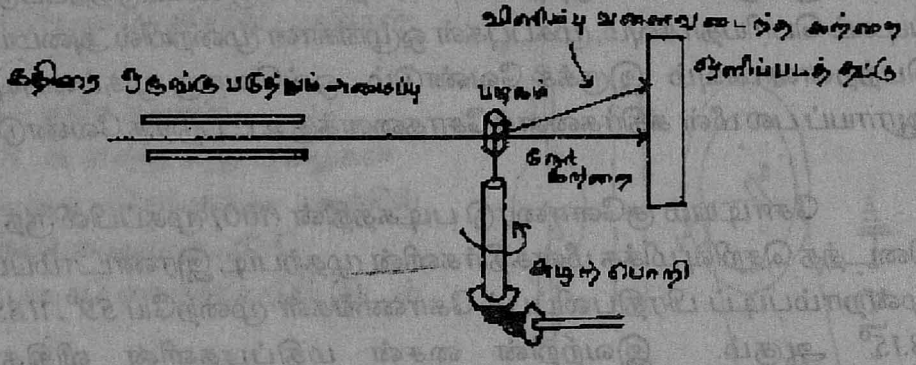
$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{1}{\sin 5.9} : \frac{1}{\sin 8.4} : \frac{1}{\sin 5.2}$$

$$= 1 : 0.704 : 1.136.$$

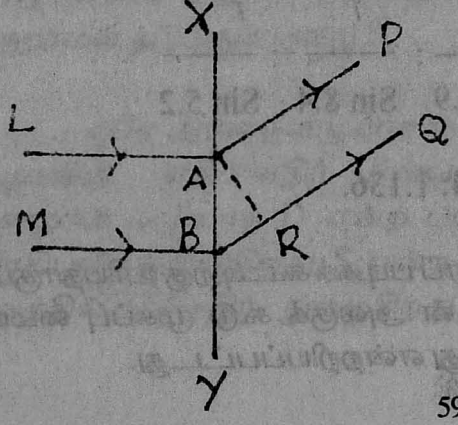
இவ்விகிதம் முகப்பு மைய கனசதுரப் படிகக் கூட்டிற்கு உரியதாகும். எனவே சோடியம் குளோரைடின் அலகுக் கூடு முகப்பு மைய கனசதுரப்படிக அமைப்புடையது என்றறியப்பட்டது.

2) சுழலும் படிக முறை

ஸ்கீபோல்ட் (Schiebold) என்பவரால் 1919-ம் ஆண்டு இம்முறை கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. ஒரே அலை நீளமுடைய x-கதிர்க்கற்றை ஒருங்குபடுத்தும் அமைப்பின் (Collimating system) வழியே செலுத்தப்படுகிறது. இதிலிருந்து மெல்லிய x-இணைக்கதிர்க்கற்றை படிகத்தில் படுகிறது. ஒரு மி.மீ. நீளமும், அரை மி.மீ. அகலமும் உடைய ஊசி வடிவப் படிகம், கதிர் வரும் திசைக்குச் செங்குத்தாக அமைந்த அச்சில் ஏற்றி வைக்கப்பட்டுள்ளது.



ஒரே அலைநீளமுள்ள x-கதிர்க்கற்றை, படிகத்திற்கு 90° கோணத்திலிருந்த படிகத்தின் மீது விழும்படிச் செய்யப்படுகிறது. படிகம் சுழலும் போது வெவ்வேறு தளங்களின் மீது x-கதிர்கள் விழுந்து விளிம்புவளைவுக் கதிர்களைக் கொடுக்கின்றன. இவை ஒளிப்படத் தட்டில் விழும் போது பல புள்ளிகளைத் தருகின்றன.



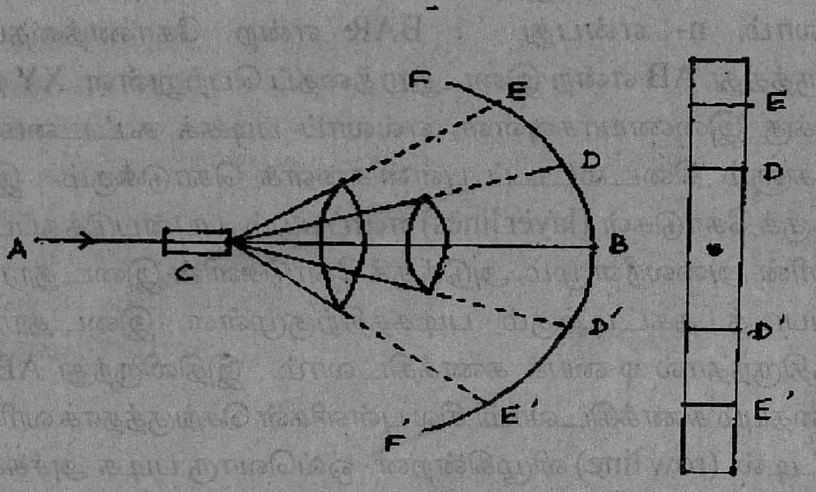
XY என்பது சுழலும் படிகத்தின் அச்சு. Aயும் Bயும் அடுத்தடுத்துள்ள இரண்டு தளங்களின் புள்ளிகள். LAயும் MB யும் படுகதிர்கள்; APயும் BQவும் விளிம்பு வளைவால் ஏற்பட்ட கதிர்கள். APக்கும்

BQவிற்கும் இடையிலுள்ள பாதை வேறுபாடு அலை நீளத்தின் முழு எண் மடங்காக இருந்தால் பொலிவான நிறமாலையைப் பெறலாம். n- என்பது $\hat{BAR}$ என்ற கோணத்தைப் (φ) பொருத்தது. AB என்ற இடைதூரத்தைப் பெற்றுள்ள, XY என்ற அச்சுக்கு இணையாகவுள்ள, எல்லாப் படிகக் கூட்டமைப்புத் தளங்களும் கிடைமட்டப் புள்ளிகளைக் கொடுக்கும். இவை அடுக்குக் கோடுகள் (layer lines) எனப்படும். பயன்படுத்தப்பட்ட x-கதிரின் அலைநீளமும், அடுக்குக் கோடுகளின் இடைதூரமும், ஒளிப்படத் தகட்டிற்கும் படிகத்திற்குமுள்ள இடைதூரமும் அறிந்திருந்தால் φ யைக் கணக்கிடலாம். இதிலிருந்து ABயின் நீளத்தையும் கணக்கிடலாம். சில புள்ளிகள் செங்குத்தாக வரிசைக் கோட்டில் (row line) விழுகின்றன. ஒவ்வொரு படிக அச்சுக்கும் இணையான முறையில் படிகத்தைச் சுழற்றி மூன்று அச்சுகளுக்கும் மூன்று ஒளிப்படங்களைப் பெறலாம். இவ்வொளிப் படங்களை ஆராய்ந்து கூட்டமைப்புத் தூரங்களையும், அலகுக் கூட்டின் பரிமாணத்தையும் அறியலாம். ஒளிப்படத்தில் பதியும் புள்ளிகளின் ஒளிச் செறிவிலிருந்து படிகத்தினுள் அணு அல்லது அயனி அல்லது தொகுதிகளின் இடத்தைச் சரியாகக் குறிப்பிட முடியும்.

அலைவு கொண்ட படிக முறை: (Oscillating crystal method)

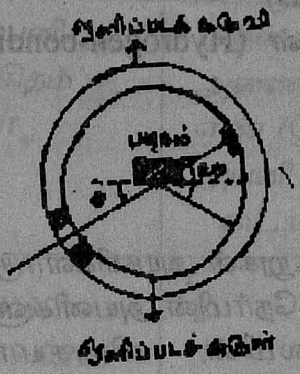
இந்த வழிமுறை சுழலும் படிக முறையின் வேறொரு செயல்முறையாகும். இம்முறையில் படிகமானது 10° யிலிருந்து 20° வரை அலைவு கொள்ளும் படிச் செய்யப்படுகிறது. இதன் மூலம் x-கதிர் பட்டுப் பிரதிபலிக்கப்படும் இடங்கள் வரையறுக்கப் படுகின்றன. படிகம் அலையும் பொழுது அத்துடன் உருளை வடிவுள்ள ஒளிப்படத் தகடும் அலைவு கொள்ளும்படி இயக்கப்படுகிறது. படிகத்தைச் சுற்றிலும் ஒரு வெட்டுத்துளை பொருந்திய மூடி அமைக்கப்பட்டுள்ளது. இதன் வழியே பிரதி பலிக்கப்படும் கதிர் அடுக்குக் கோடுகளை மட்டும் ஏற்படுத்தும். இதனால் புள்ளிகளின் எண்ணிக்கை குறைகிறது. புள்ளிகளின் பொலிவை அறிய வேண்டிய இடங்களில் இம்முறை பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

3. X-கதிர் தூள்முறை



மேற்கூறிய முறைகளில் ஆய்விற்குத் தனியொரு படிகம் தேவைப்படுகிறது. P.டிபை, P.ஷெர்ரர், A.W.ஹல் ஆகியோரின் முயற்சியால் படிகத் தூளைப் பயன்படுத்தும் முறை உருவாக்கப்பட்டது. பெரிய அளவுடைய தனிப்படிகங்கள் கிடைக்க அரிதான உலோகங்களையும், கலவை உலோகங்களையும் ஆராய்வதற்கு இம்முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது.

A என்ற இடத்திலிருந்து உருவாகும் ஒரே அலைநீளமுடைய குறுகிய X-கதிர்க் கற்றையொன்று C என்ற படிகத்தூள் மீது விழும்படிச் செய்யப்படுகிறது. கொடுக்கப்பட்ட படிகத்தூள் மெல்லிய கண்ணாடிக் குழாயினுள் வைக்கப்பட்டிருக்கலாம் அல்லது ஓர் உரோம இழையின் மீது பூசப்பட்டிருக்கலாம். FF' என்பது வட்ட வடிவ ஒளிப்படத் தகடு. இது C-யை மையமாகக் கொண்டுள்ளது; பல நுண்ணிய படிகங்களாலானது. இந்நுண்ணிய படிகங்களின் முகப்புகள் பல திக்குகளை நோக்கியவாறுள்ளன. அவற்றுள் பலவற்றின் கூட்டமைப்புத் தளங்கள் எக்ஸ்-கதிர்களை முழு வலிமையுடன் பிரதிபலிக்கக் கூடிய நிலையில் அமைந்திருக்கும். X-கதிரின் மீள்



கதிரானது வட்ட வடிவ ஒளிப்படத்தின் மேல் விழும்படிச் செய்யப்பட்டிருக்கிறது. பிரதிபலிக்கப்பட்ட கதிர்கள் படிகத்திலிருந்து வரும் பொழுது கூம்பு வடிவில் வரும் கூம்பின் வட்டவில் பகுதிகளில் ஒன்று Bக்கு வலப்புறமும், மற்றொன்று B-க்கு இடப்புறமும் ஒளிப்படத்தின் மேல் விழுகின்றன. (100) தளத்தில் பிரதிபலிக்கும் படியான வாய்ப்பைப் பெற்ற எல்லாப் படிகத் தூளும், அவற்றின் மீள் கதிர்களை D என்ற இடத்திலும், D' என்ற இடத்திலும் விழும்படிச் செய்கின்றன. தூளில் உள்ள வேறு சில படிகங்களின் (110) தளங்களிலிருந்து பிரதி பலிக்கப்படும் கூம்பு வடிவுள்ள மீள் கதிர்கள் E என்ற இடத்தில் ஒரு வில்லாகவும், E' என்ற இடத்தில் மற்றொரு வில்லாகவும் ஒளிப்படத் தகட்டின் மேல் விழுகின்றன. B-க்கு அருகில் உள்ளவை முதற்படி மீள்கதிர்களாகும். தூரத்தில் போகப் போக உயர் வரிசை பிரதிபலிப்புக்குரிய கோடுகள் கிடைக்கும்.

குறைந்த சீர்மையையுடைய படிகங்கள் அதிகக் கோடுகளைக் கொடுக்கின்றன. DB என்ற தூரமும், படிகத்திற்கும் ஒளிப்படச் சுருளுக்கும் இடையிலுள்ள தூரமும் தெரிந்தால், படுகோணத்தை அளந்தறியலாம்.

படிகங்களின் வகைகள்

படிகக் கூட்டிலிருக்கும் துகள்களின் இடையே நிலவும் விசைகளின் தன்மைக் கேற்பப் படிகங்கள் பின்வருமாறு வகைப்படுத்தப்பட்டுள்ளன.

(i) அயனிப் படிகங்கள் (Ionic crystals)
(ii) மூலக்கூறுப் படிகங்கள் (Molecular crystals)

(iii) சகபிணைப்புப் படிகங்கள் (Covalent crystals)

(iv) உலோகப் படிகங்கள் (Metallic crystals)

(v) ஹைட்ரஜன் பிணைப்புப் படிகங்கள் (Hydrogen-bonding Crystals)

I. அயனிப் படிகங்கள்

படிகத்திலுள்ள கூட்டமைப்புக் கூறுகள் அயனிகளாகும். படிகக் கூட்டில் அடுத்தடுத்த நிலைகளில் நேர்மின் அயனிகளும் எதிர் மின் அயனிகளும் நிலைமின் விசையால் பிணைக்கப்பட்டனவாக அமைந்திருக்கும். இவ்விசைகள் திசைச் சார்பற்றவை. படிகத்தில் அமைந்த அயனிகளின் அடுக்குமானம், அயனிகளின் உருவளவையும் மின்னேற்ற அளவையும் சார்ந்தது. ஒவ்வோர் அயனியும் அதனைச் சூழ்ந்துள்ள மாறு மின்னேற்றமுடைய அயனிகள்பால் கூலூம் விசைகளால் ஈர்க்கப்பட்டிருக்கும்.

படிகத்திலுள்ள ஒவ்வோர் அயனிக்கும் ஓர் அணைவு எண் (Co-ordination number) உண்டு. ஒவ்வோர் அயனியையும் சூழ்ந்திருக்கும் மாறுமின்னேற்றமுடைய அயனிகளின் எண்ணிக்கையே அணைவு எண் எனப்படும். பொதுவாக, எளிய கனசதுர அமைப்புடைய படிகத்திலுள்ள துகளுக்கு அணைவு எண் 6; பொருள் மைய கன சதுர அமைப்புடைய படிகத்தில் துகளின் அணைவு எண் 8; முகப்பு மைய கன சதுர அமைப்புடைய படிகத்தில் துகளின் அணைவு எண் 12 ஆகும். எடுத்துக்காட்டாக NaCl படிகத்தில், ஒவ்வோர் அயனியின் அணைவு எண்ணும் 6 ஆகும். அதாவது, Na^+ அயனி ஒவ்வொன்றும் ஆறு Cl^- அயனிகளாலும், Cl^- அயனி ஒவ்வொன்றும் ஆறு Na^+ அயனிகளாலும் சூழப்பட்டுள்ளன. இரண்டு அயனிகளின் உருவளவு விகிதம் அணைவு எண்ணைத் தீர்மானிக்கிறது. இதற்கு அயனி ஆர விகிதம் பயன்படுகிறது.

$$\text{அயனி ஆர விகிதம்} = \frac{\text{நேர்மின் அயனியின் ஆரம்}}{\text{எதிர் மின் அயனியின் ஆரம்.}}$$

அயனி ஆர விகிதங்களும் அணைவு எண்களும்

அயனி ஆர விகிதம் r_{c+}/r_{a-}	அதிக பட்ச அணைவு எண் (நேர் அயனி ➖ டையது)	அயனிகளின் கட்டமைப்பு	எடுத்துக் -காட்டு
0-0.155	2	நேர்கோட்டமைப்பு	-
0.155-0.225	3	முக்கோண சமதளம்	B_2O_3
0.225-0.414	4	நான்முகி	ZnS
0.414-0.732	6	எண்முகி	NaCl
0.732-1.00	8	பொருள் மைய கனசதுரம்	CsCl

அயனிப்படிகங்களின் தன்மைகள்

1. அயனிகளிடையே வலுவான நிலைமின் ஈர்ப்பு விசை நிலவுவதால், படிகங்கள் கடினமானவையாகவும் நொறுங்கக் கூடியனவாகவும் இருக்கும்.

2. படிகங்கள் நெருக்கப் பொதிவுக் கட்டமைப்பை (close-packed structure) உடையவை. எனவே இவற்றின் உருகுநிலைகளும் கொதிநிலைகளும் அதிகமாகும்.

3. சாதாரண வெப்பநிலைகளில் இவை புறக்கணிக்கத்தக்க ஆவி அழுத்தம் உடையவை.

4. படிகக் கூட்டில் அயனிகள் இருப்பினும், அவை தத்தம் நிலை விட்டு இடம் பெயராமையாலும், தனி எலெக்ட்ரான்களின் இயக்கம் இல்லாமையாலும், அயனிப் படிகங்கள் மின்கடத்து திறனற்றவை.

5. ஆனால், அயனிப் படிகங்களை நீரில் கரைத்தாலோ, உருக்கித் திரவமாக்கினாலோ அவை மின் கடத்துதிறன்

பெறுகின்றன. ஏனெனில் அயனிகள் ஒழுங்கின்றி மின்புலத்தில் இயங்குகின்றன.

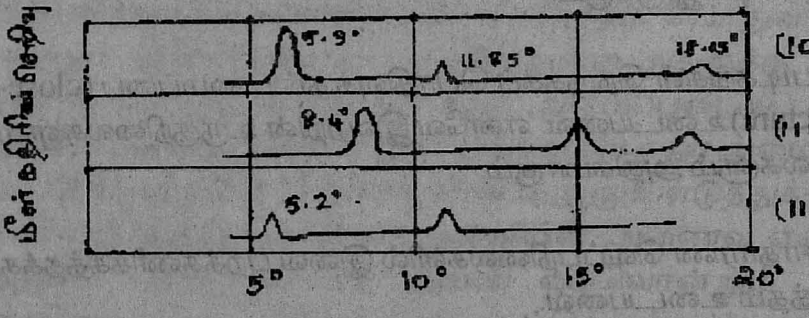
6. அவை முனைவுடைய கரைப்பான்களிலும், நீரிலும் மட்டுமே கரையும்; முனைவடையா கரைப்பான்களில் கரையா.

7. இவற்றின் உள்ளுறை உருகுதல் வெப்பமும், உள்ளுறை ஆவியாதல் வெப்பமும் அதிக மதிப்புடையன.

எடுத்துக்காட்டுகள்:- NaCl, Cs Cl, KCl போன்றவை.

சோடியம் குளோரைடு படிகத்தின் உள்ளமைப்பு

சோடியம் குளோரைடு படிகம் கனசதுரப் புறவடிவைப் பெற்றுள்ளது. அது எந்த வகைக் கன சதுரம் என்பதை அறிய (100), (110), (111) ஆகிய தளங்களிலிருந்து பெறப்படும் உச்சப் பிரதிபலிப்பு நிகழும் கோணங்கள் அளக்கப்படுகின்றன.



முதற்படி உச்சப் பிரதிபலிப்பு நிகழும் கோணங்கள். 5.9°, 8.4°, 5.2° என்று காணப்படுகிறது. இவற்றைக் கொண்டு 100: 110: 111 விகிதத்தைக் கணக்கிட்டதில்,

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{1}{\text{Sin } 5.9} : \frac{1}{\text{Sin } 8.4} : \frac{1}{\text{Sin } 5.2}$$

$$= 1 : 0.705 : 1.14$$

என்ற முடிவு பெறப்பட்டது. இவ்விகிதம் முகப்பு மைய கனசதுரப் படிகங்களுக்குரியதாகும். எனவே NaCl படிகம் முகப்பு மைய கன சதுர வடிவைப் பெற்றுள்ளது என்று அறியப்பட்டது.

வெவ்வேறு தளங்களிலிருந்தும் பெறப்பட்ட மீள்கதிர்களின் செறிவுகளை ஆராய்ந்தால், படிகக் கூட்டில் சோடியம் அயனிகளும் குளோரைடு அயனிகளும் எவ்வாறு அடுக்கப்பட்டுள்ளன என்பதை அறியலாம்.

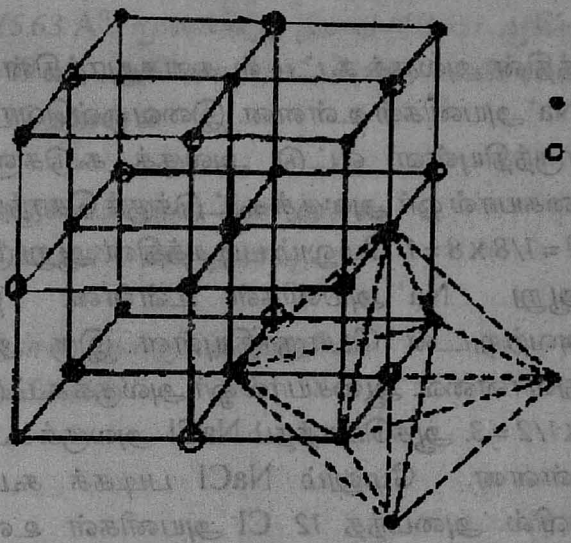
	முதற்படிப் பிரதிபலிப்பு	இரண்டாம்படிப் பிரதிபலிப்பு	மூன்றாம் படிப் பிரதிபலிப்பு	நான்காம்படிப் பிரதிபலிப்பு	ஐந்தாம் படிப் பிரதிபலிப்பு
(100) தளத்தின் மீள்கதிர்ச் செறிவு	100.00	19.9	4.9	0.8	0.18
(110) தளத்தின் மீள்கதிர்ச் செறிவு	50.4	6.2	0.72		
(111) தளத்தின் மீள்கதிர்ச் செறிவு	9.0	33.1	0.58	2.82	0.15

பொதுவாக, முதற்படிப் பிரதிபலிப்பின் செறிவை விட இரண்டாம்படிப் பிரதிபலிப்பின் செறிவு குறைவாக இருக்கும். இரண்டாம்படிப் பிரதிபலிப்பிற்காக, எக்ஸ்-கதிர் படிகக் கூட்டை ஊடுருவுகிறது கூட்டமைப்புத் தளங்களிலுள்ள அயனிகள் மீள்கதிர்களுக்கு ஏற்படுத்தும் தடையினால், அவற்றின் செறிவு குறைகிறது. இவ்வாறே மற்ற உயர் படிப் பிரதிபலிப்புகளின்

செறிவுகளும் குறையும். (100) தளத்திலிருந்தும் (110) தளத்திலிருந்தும் பெறப்பட்ட மீள்கதிர்களின் செறிவுகள் இவ்வொழுங்கை ஒட்டி அமைந்துள்ளன. இத்தளங்களில் Na^+ அயனிகளும் Cl^- அயனிகளும் சம எண்ணிக்கையில் அமைந்துள்ள காரணத்தால் இவ்வாறு நிகழ்கிறது.

மேலும், மீள்கதிர்களின் செறிவுகள், அவற்றை மீளச் செய்யும் அணுக்கள் அல்லது அயனிகளின் நிறைகட்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும். Cl^- அயனிகளின் நிறை, Na^+ அயனிகளின் நிறையைவிட அதிகமானதால், Cl^- அயனிகளால் ஏற்படும் மீள் கதிர்கள் அதிகச் செறிவுடையனவாக இருக்கும். எந்த ஒரு தளத்திலும், மீள்கதிர்ச் செறிவுகளில் ஏற்ற இறக்கம் காணப்பட்டால், அதில் கனமான அயனிகளும் இலேசான அயனிகளும் மாறி மாறி அடுக்கப்பட்டுள்ளன என்பதை உய்த்துணரலாம். சோடியம் குளோரைடு படிகத்தில் (111) தளத்திலி ருந்து பெறப்படும் செறிவுகள் ஏற்ற இறக்கத்துடன் அமைந்துள்ளன. எனவே இத்தளத்தில் Na^+ அயனிகளும் Cl^- அயனிகளும் ஒன்று விட்டொன்றாக அடுக்கப்பட்டுள்ளன என்று அறியப்படுகிறது.

மேற்கண்ட ஆய்வுகளின் மூலம், NaCl படிகமானது Na^+ அயனிகளாலான முகப்பு மைய கனசதுரமும், Cl^- அயனிகளாலான முகப்பு மையகனசதுரமும் ஒன்றினுள் ஒன்று ஊடுருவி, ஊடுருவிய (interpenetrating lattice) கூட்டமைப்பாக இருக்க வேண்டும் என்று அறியப்படுகிறது. இவ்வாறு ஊடுருவிய கூட்டமைப்புடைய சோடியம் குளோரைடின் அலகுக் கூட்டைப் படத்தில் காணலாம்.



NaCl அயனிப் படிகத்தில், அயனி ஆர விகிதம்

$$\frac{r_{Na^+}}{r_{cl^-}} = \frac{0.95}{1.81} = 0.524$$

இம்மதிப்பிலிருந்து, அயனிகளின் அணைவு எண் 6 என்று அறியப்படுகிறது. அதாவது, ஒவ்வொரு Na^+ அயனியும் ஆறு Cl^- அயனிகளாலும், ஒவ்வொரு Cl^- அயனியும் ஆறு Na^+ அயனிகளாலும் சூழப்பட்டுள்ளன. ஒவ்வோர் அயனியும் ஓர் எண்முகியின் மையத்திலும் அதனைச் சூழ்ந்துள்ள அயனிகள் எண்முகியின் முனைகளிலும் அமைந்துள்ள விதத்தையும் படம் காட்டுகின்றது.

இரு ஒரின அயனிகளுக்கிடையே உள்ள தூரம், விளிம்பின் நீளத்திற்குச் சமமாகும். இரு வேற்றின அயனிகளுக்கிடையே உள்ள தூரம் அதில் பாதி மதிப்புடையதாகும். எனவே இரு Cl^- அயனிகளுக்கிடையே (அல்லது இரு Na^+ அயனிகளுக்கிடையே) உள்ள தூரம் 5.63A° ஆகும். ஆனால் ஒரு Na^+ அயனிக்கும் ஒரு Cl^- அயனிக்கும் இடையிலுள்ள தூரம் $\frac{5.63}{2} = 2.815$A° ஆகும்.

அலகுக் கூட்டின் விளிம்பு நீளத்தைக் கணக்கிடல்

NaCl படிகத்தின் அலகுக் கூட்டில், கனசதுரத்தின் எட்டு மூலைகளில் எட்டு Na^+ அயனிகள் உள்ளன. இவை ஒவ்வொன்றும் அவற்றுடன் பொருந்தியுள்ள எட்டு அலகுக் கூடுகளுக்குப் பொதுவானது. ஆகையால் ஓர் அலகுக் கூட்டுக்குச் சொந்தமான மொத்த Na^+ அயனி = 1/8 x 8 = 1. மேலும் படிகத்தின் ஆறு முகப்பு மையங்களிலும் ஆறு Na^+ அயனிகள் உள்ளன. இவை ஒவ்வொன்றும், அவற்றுடன் பொருந்தியுள்ள இரு அலகுக் கூடுகளுக்குப் பொதுவானவை. ஆகையால் ஓர் அலகுக் கூட்டுக்குச் சொந்தமானது = 6 x 1/2 = 3. ஆகமொத்தம் NaCl அலகுக் கூட்டில் $4Na^+$ அயனிகள் உள்ளன. மேலும் NaCl படிகக் கூட்டில், விளிம்புகளின் நடுவில் அமைந்த 12 Cl^- அயனிகள் உள்ளன. ஒவ்வொரு விளிம்பும் நான்கு அலகுக் கூடுகளுக்கப் பொதுவானதாக அமைவதால், ஒரு அலகுக் கூட்டிற்குரிய Cl^- அயனிகள் 12 x 1/4 = 3அயனிகள் ஆகும். அத்துடன், அலகுக் கூட்டின் மையத்தில் அமைந்துள்ள Cl^- அயனி ஒன்று, முற்றிலும் அந்த அலகுக் கூட்டிற்கே உரியதாகையால் அலகுக் கூட்டில் மொத்தம் 4 Cl^- அயனிகள் உள்ளன.

NaCl மூலக்கூறின் நிறை 58.45; அதன் அடர்த்தி 2.17கி/க.செ.மீ. எனவே, மோலார் கன அளவு = $\frac{58.48}{2.17}$ = 26.94 க.செ.மீ

மோலார் கன அளவென்பது அவோகாட்ரோ எண்ணுள்ள மூலக்கூறுகளின் (6.023×10^{23} மூலக்கூறுகள்) கன அளவாகும். அலகுக் கூட்டில் 4 மூலக்கூறுகள் உள்ளதால்,

4 NaCl மூலக்கூறுகளின் கன அளவு = $\frac{26.94 \times 4}{6.023 \times 10^{23}} = 178.8 \times 10^{-24}$ க.செ.மீ

இதுவே ஒரு கனசதுர அலகுக் கூட்டின் கன அளவாகும். கனசதுர அலகுக் கூட்டின் விளிம்பு நீளம் a எனில், அதன் கள அளவு a^3

எனவே $a^3 = 178.8 \times 10^{-24}$ cc

$a = \sqrt[3]{178.8 \times 10^{-24}}$

$= 5.633 \times 10^{-8}$ செ.மீ

$= 5.633 A^\circ$

மேற்கண்ட கணக்கீட்டை, படிகத்தின் அடர்த்தி, (2.163), விளிம்பு நீளம் (5.63 A°) மூலக்கூறு நிறை (58.45) ஆகியவை அறியப்பட்ட நிலையில் அவோகாட்ரோ எண்ணைக் கணக்கிடப் பயன்படுத்தலாம்.

a^3-அலகுக் கூட்டின் கன அளவு = $(5.63 \times 10^{-8})^3$

M/D மோலார் கன அளவு = $\frac{58.45}{2.163}$

இதிலுள்ள அலகுக் கூடுகளின் எண்ணிக்கை = $\frac{M}{a^3D}$

$$= \frac{58.45}{(5.63 \times 10^{-8})^3 \times 2.163}$$

ஒவ்வோர் அலகுக் கூட்லும் 4 மூலக்கூறுகள் உள்ளன.

∴ N அவோகாட்ரோ எண் = $\frac{4M}{a^3D} = \frac{4 \times 58.45}{(5.63 \times 10^{-8})^3 \times 2.163}$

$= 6.023 \times 10^{23}$

பொட்டாசியம் குளோரைடு படிகம்

பொட்டாசியம் குளோரைடு படிகத்தை எக்ஸ்-கதிர் நிரல் மானி கொண்டு ஆராய்ந்ததில், அதன் (100), (110), (111) தளங்களிலிருந்து பெறப்பட்ட முதற்படிப் பிரதிபலிப்புகள் செறிவுடையனவாக இருப்பதற்குரிய தொடு கோணங்கள் 5.38°, 7.61°, 9.38° என்றறியப்பட்டது. தளங்களுக்கு இடையிலுள்ள தூரங்களின் விகிதம்

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{1}{\text{Sin } 5:38} : \frac{1}{\text{Sin}7.61} : \frac{1}{\text{Sin } 9.38}$$

$$= 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

இவ்விகித மதிப்பு எளிய கனசதுரக் கூட்டமைப்பிற்குரியது. KCl படிகத்தில் கட்டமைப்புக் கூறுகள் எளிய கனசதுர அமைப்பில் அமைந்துள்ளன என இதிலிருந்து முடிவு செய்யலாம்.

ஆனால் சோடியம் குளோரைடும் பொட்டாசியம் குளோரைடும் ஒத்த வடிவுடையனவாகவும் (isomorphous), ஒத்த வேதிப் பண்புகளை உடையனவாகவும் உள்ளன. எனவே சோடியம் குளோரைடைப் போல் பொட்டாசியம் குளோரைடும் முகப்பு மைய கன சதுர வடிவ அலகுக் கூட்டைப் பெற்றிருக்க வேண்டும்.

இரண்டு உப்புகளின் படிகங்களின் (100) தளங்களின் இடைதூர விகிதம் கணக்கிடப்பட்டது.

$$\frac{d_{100}\ KCl}{d_{100}\ NaCl} = \frac{Sin\ 5.9^{\circ}}{Sin\ 5.3^{\circ}} = 1.11$$

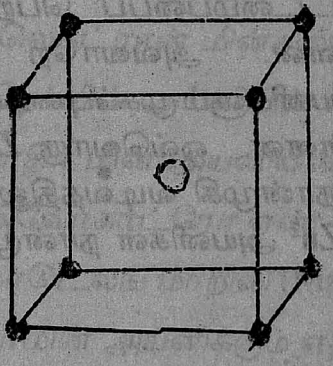
இரண்டு உப்புகளும் ஒரே கூட்டமைப்பைப் பெற்றிருந்தால், அவற்றின் மூலக்கூறு கன அளவுகளின் விகிதம் = $(1,11)^3 = 1.37$ என்றிருக்க வேண்டும். ஆய்வுகளின் பலனாக, இவ்விகிதம் 1.39 என்றறியப்பட்டது. ஆகையால் KCl படிகமும் முகப்பு மைய கனசதுரக் கூட்டமைப்பைப் பெற்றுள்ளது என்பது நிறுவப்பட்டது.

ஆயினும், தளங்களுக்கு இடையிலுள்ள தூரங்களின் விகிதம் KCl படிகத்தை எளிய கனசதுர வடிவாகக் காட்டுவதன் காரணம் வருமாறு:

ஒரு தளத்திலிருந்து பிரதிபலிக்கப்படும் எக்ஸ்-கதிரின் வலிமை, அதிலுள்ள அணு அல்லது அயனிகளின் எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கையைச் சார்ந்தது. K^+ அயனியிலும் Cl^- அயனியிலும் உள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை பதினெட்டு ஆகும். சம எண்ணிக்கையில் எலெக்ட்ரான்களைப் பெற்றுள்ளதால்

K^+ அயனியுள்ள தளத்தால் ஏற்படும் மீள்கதிரும், Cl^- அயனியுள்ள தளத்தால் ஏற்படும் மீள்கதிரும் சமவலிவுடன் உள்ளன. இவற்றை வேறுபடுத்திக் காண முடியாத வகையில் அமைவதால், படிகம் எளிய கன சதுரத் தோற்றத்தை அளிக்கிறது. பொட்டாசியம் அயனித் தளத்தின் மீள்கதிரும், குளோரைடு அயனித் தளத்தின் மீள்கதிரும் ஒன்றையொன்று குறுக்கிட்டு இரண்டும் அழிவதால், (111) தளத்தின் மீள்கதிர் காணப்படுவதில்லை. ஆனால் வெவ்வேறு எண்ணிக்கையில் எலெக்ட்ரான்களைப் பெற்றுள்ள Na^+ அயனியும், Cl^- அயனியும் உள்ள தளங்களில் ஏற்படும் பிரதிபலிப்புகளை வேறுபடுத்திக்காண இயலும்.

சீஸியம் குளோரைடு படிகம்

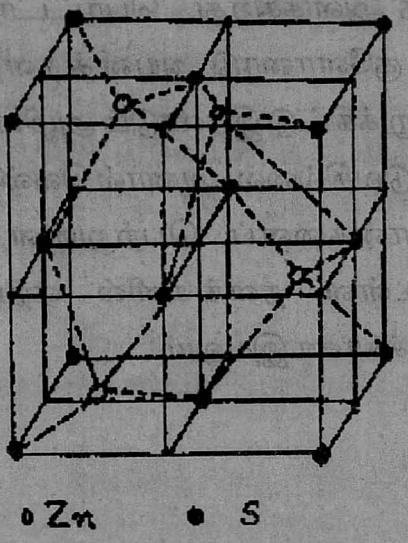


CsCl படிகத்தின் கட்டமைப்பில், அயனி ஆர விகிதம்

$$\frac{r_{Cs^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{1.69}{1.81} = 0.933.$$

இதற்குரிய அணைவு எண் 8. எனவே, ஒவ்வொரு Cs^+ அயனியையும் எட்டு Cl^- அயனிகளும், ஒவ்வொரு Cl^- அயனியையும் எட்டு Cs^+ அயனிகளும் சூழ்ந்துள்ளன. இப்படிகத்திலுள்ள அயனிகளின் அடுக்குமானம் பொருள் மைய கன சதுர வடிவில் உள்ளது. இதன் அலகுக் கூட்டில், ஒரு கன சதுரத்தின் மையத்தில் ஓர் அயனியும், மூலைகளில் அதன் வேற்றின அயனிகளும் அமைந்துள்ளன.

ZnS படிகம் (ஸிங்க் பிளெண்ட்)



இதன் ஆர விகிதம் 0.4. எனவே இதற்கு நான் முகி அமைப்பு இருத்தல் வேண்டும். எக்ஸ்-கதிர் நிரல் ஆய்வுகளிலிருந்து ZnS ஒரு முகப்பு மைய கன சதுரக் கூட்டமைப்பைப் பெற்றிருக்கவேண்டுமென்று தெரிகிறது. Zn^{2+} அயனிகளை மட்டும் எடுத்துக் கொண்டால், அவை முகப்பு மையக் கனசதுரக் கூட்டமைப்பைப் பெற்றுள்ளன. அவ்வாறே S^{2-} அயனிகளும் முகப்பு மையக் கனசதுரக் கூட்டமைப்பைப் பெற்றுள்ளன. ஒவ்வொரு Zn^{2+} அயனியையும் நான்கு S^{2-} அயனிகள் நான்முகி வடிவத்திலும், ஒவ்வொரு S^{2-} அயனியையும் நான்கு Zn^{2} அயனிகள் நான்முகி வடிவத்திலும் சூழ்ந்துள்ளன.

படிகக் கூடு ஆற்றல்

அயனிப் படிகத்தின் நிலைப்புத் தன்மை படிகக் கூடு ஆற்றல் மூலம் அளவிடப்படுகிறது.

வரைவிலக்கணம்:

வாயு நிலையிலுள்ள நேர் மற்றும் எதிர் மின் அயனிகளைப் பயன்படுத்தி ஒரு மோல் படிகத்தை உருவாக்கும்போது வெளிவிடப்படும் ஆற்றல்

அல்லது

ஒரு மோல் படிகத்தை வாயு நிலையில் உள்ள நேர் மற்றும் எதிர் மின் அயனிகளாக மாற்றத் தேவைப்படும் ஆற்றல் அளவு படிகக் கூடு ஆற்றலாகும். கொள்கையளவில் படிகக் கூடாற்றலைக் கணக்கிட உதவும் தொடர்பினை பார்ன், மேயர் (Born and Mayer) ஆகியோர் உருவாக்கினர்.

$$U = \frac{e^2 Z_c Z_a NA}{r}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

U -படிகக் கூடாற்றல்

e - எலெக்ட்ரான் மின்சுமை

Zc - நேர்மின் அயனியின் மின்சுமை

Za - எதிர் மின் அயனியின் மின்சுமை

N - அவோகாட்ரோ எண்

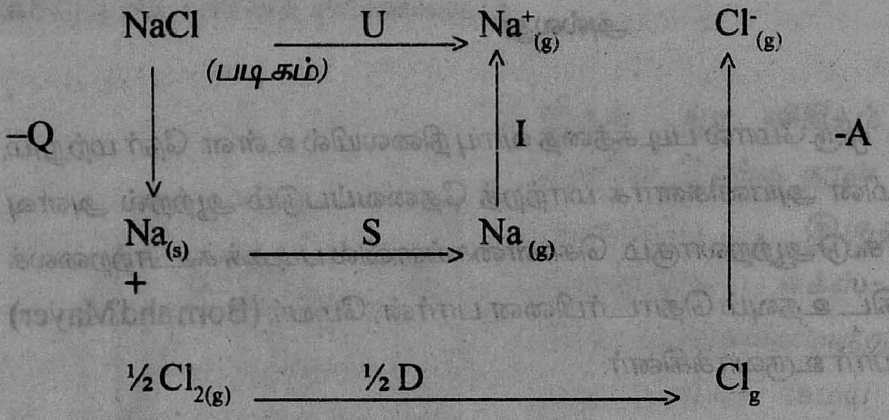
A - மாடெலங் மாறிலி (Madelung constant)

r -நேர்மின் அயனிக்கும் எதிர் மன் அயனிக்கும் இடையிலுள்ள தூரம்

n - ஒரு மாறிலி

பார்ன் ஹேபர் சுற்று (Born-Haber cycle)

வெப்ப வேதி மதிப்புகளிலிருந்து பார்ன் ஹேபர் சுற்றின் மூலமும் படிகக் கூடு ஆற்றலைக் கணக்கிடலாம். NaCl-ன் படிக்கூடு ஆற்றல் கணக்கிடப்பட உதவும் பார்ன்-ஹேபர் சுற்று:



U - படிகக்கூடு ஆற்றல்
Q - சோடியம் குளோரைடின் உருவாதல் வெப்பம்
S - திண்ம சோடியத்தின் பதங்கமாதல் வெப்பம்
D - $Cl_{2(g)}$ - வாயுவின் பிரிகை வெப்பம்
I - $Na_{(g)}$ - யின் அயனியாக்க ஆற்றல்
A - $Cl_{(g)}$ - யின் எலெக்ட்ரான் நாட்டம்

ஹெஸ்ஸின் விதிப்படி, ஒரு வேதி மாற்றம் எவ்வழியில் நிகழ்ந்திருப்பினும், அத்துடன் உருவாகும் மொத்த வெப்ப மாற்றம் ஒரு மாறிலியாகும். அதன்படி, $U = -Q + S + 1/2\,D + I - A$ ஆகவே மாற்றத்தின் ஐந்து வெவ்வேறு கட்டங்களின் வெப்ப மாற்றங்களின் கூட்டுத் தொகை, படிகக் கூடு ஆற்றலுக்குச் சமமாகும். ஆய்வுகளின் வாயிலாகப் பெறப்பட்ட இதன் மதிப்பானது (185Kcal / mole) பார்ன்-மேயர் சமன்பாட்டின் மூலம் பெற்ற மதிப்புடன் (184 Kcal /mole) பெரிதும் ஒத்துள்ளது.

படிகக்கூடு ஆற்றலின் பயன்கள்

1. ஆய்வுகளின் மூலம் நிர்ணயிக்க இயலாத எலெக்ட்ரான் நாட்ட மதிப்புகளை, படிகக் கூடு ஆற்றல் அறியப்பட்ட நிலையில், பார்பன் ஹேபர் சுற்றின் மூலம் நிர்ணயிக்கலாம்.

2. ஏனைய ஹாலஜன்களுடன் ஒப்பிடுகையில், ஃப்ளூரின் சில சிறப்புப் பண்புகளைப் பெற்றுள்ளது. அவற்றை விளக்க இது உதவுகிறது.

3. படிகங்களின் நிலைப்புத் தன்மையை விளக்கப் பயன்படுகிறது. அயனித் திண்மத்தின் படிகக் கூடு ஆற்றல் எந்த அளவிற்குக் கூடுதலாக உள்ளதோ, அந்த அளவிற்கு அதன் நிலைப்புத் தன்மை அதிகமாக இருக்கும். NaCl, KCl, CsCl ஆகியவற்றின் உருகுநிலைகள் இதே வரிசையில் குறைகின்றன; இவற்றின் படிகக்கூடு ஆற்றல்களும் முறையே 184, 168, 151 Kcal/ mole என்ற வரிசையில் குறைகின்றன.

4. படிகப்புல நிலைப்படுத்து ஆற்றல்களை வருவிக்க உதவுகின்றன.

5. உலோகங்களின் ஃபுளூரைடுகளில் உயர் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளையும், அவற்றின் அயோடைடுகளில் தாழ் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளையும் வெளிப்படுத்துவதை விளக்க உதவுகிறது.

II. மூலக்கூறுப் படிகங்கள்

இவற்றின் கட்டமைப்புக் கூறுகள் மூலக்கூறுகளாகும். மூலக்கூறுகட்கு இடையே வலுவற்ற வாண்டர் வால்ஸ் விசை நிலவுகின்றது. எனவே இவற்றின் உருகு நிலைகள் குறைவு.

மூலக்கூறுப் படிகங்களின் தன்மைகள்

1. மூலக்கூறுகளினிடையே நிலவுவது வலுவற்ற விசையாதலால், திண்மங்கள், மிருதுவானவையாகவும், எளிதில் அழுத்தப்படக் கூடியனவாகவும் உள்ளன.

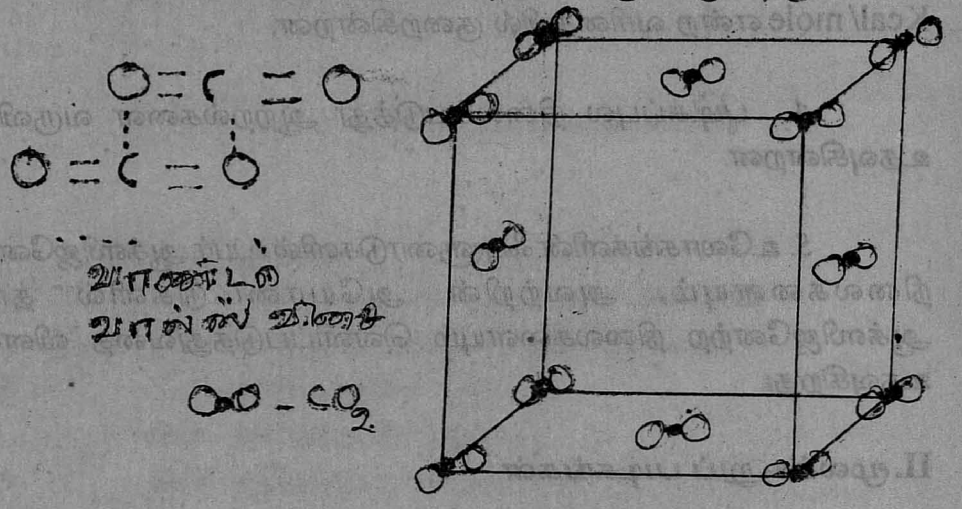
2. இவற்றில் அயனிகள் இல்லாததால் திண்மநிலையிலும், உருகிய நிலையிலும், கரைசல் நிலையிலும் இவை மின் கடத்து திறனற்றவை.

3. திண்மங்கள் எளிதில் ஆவியாகும் தன்மையுடையவை.

4. உருகுதல் வெப்பம், ஆவியாதல் வெப்பம் ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் குறைவு.

எடுத்துக்காட்டுகள்

1. உலர் CO_2 என்பது கார்பன் டையாக்ஸைடின் உறைந்த நிலையாகும். CO_2 மூலக்கூறுகளுக்கிடையே வலுவற்ற விசைகள் நிலவுவதால், உலர்ந்த CO_2 என்ற திண்ம நிலையிலிருந்து -78°c வெப்ப நிலையிலேயே அது வாயுநிலைக்கு மாறுகிறது.



2. திண்ம அயோடின்

படிக நிலையிலுள்ள அயோடினில், மூலக்கூறுகள் சாய்சதுரக் கூட்டமைப்பில் அடுக்கப்பட்டுள்ளன. ஒவ்வொரு படிகக்கூட்டு இலக்குகளிலும் அயோடின் ஈரணு மூலக்கூறாக இடம் பெற்றுள்ளது. அயோடின் மூலக்கூறின் பிணைப்பு நீளம் 2.7 A°; மூலக்கூறுகட்கு இடையே உள்ள இடைவெளி 3.54A°.

III சகபிணைப்புப் படிகங்கள்

இந்த வகைப் படிகங்களில் கூட்டமைப்புக் கூறுகள் அணுக்களாகும். அவை ஓரினமாகவோ, வெவ்வேறு இனத்தைச் சார்ந்தவையாகவோ இருக்கலாம். அணுக்களுக்கிடையே தொடர்ச்சியான சகபிணைப்புகள் படிகம் முழுமையிலும் பரவியுள்ளன. இது படிகத்தை ஒரு பெரிய தனித்த மூலக்கூறாக்கி விடுகிறது.

சகபிணைப்புப் படிகங்களில் தன்மைகள்

1. அணுக்களுக்கு இடையே எலெக்ட்ரான்கள் பகிர்ந்து கொள்ளப்படுவதால் வலுவான சகபிணைப்பு ஏற்பட்டுள்ளது. ஆகவே இவை ஆவியாகும் தன்மையற்றவை. இவற்றின் உருகுநிலைகளும் கொதி நிலைகளும் அதிகமாகும்.

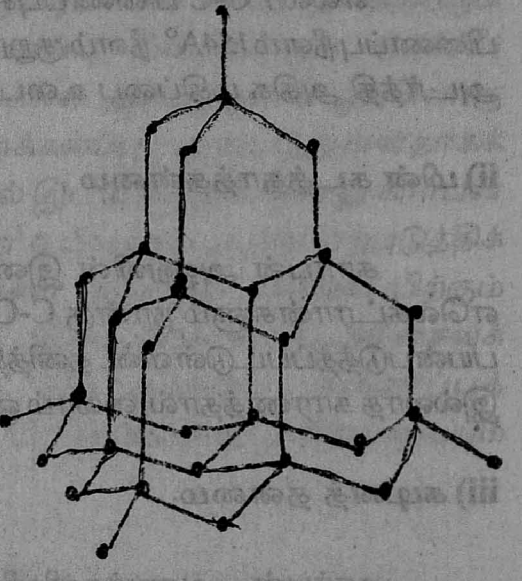
2. இவற்றில் அயனிகளும் தனித்த எலெக்ட்ரான்களும் இல்லாமையால், இவை மின் கடத்துதிறனற்றவை.

3. சகபிணைப்பு திசைச் சார்புடையது. இப்படிகங்கள் கடினமானவையாகவும் அழுத்தமானவையாகவும் இருக்கின்றன.

4. இவற்றிலிருந்து அணுக்களைப் பிரிப்பதற்கு பெருமளவில் ஆற்றல் தேவைப்படும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்

வைரம்



வைரப் படிகத்தின் அலகுக்கூடு ஓர் ஒழுங்கான நான்முகி அமைப்பை உடையது. அதன் மையத்திலும் நான்கு மூலைகளிலும் கார்பன் அணுக்களே இடம் பெறுகின்றன. மையத்திலுள்ள கார்பன் அணு மூலையிலுள்ள அணுக்களுடன் சகபிணைப்புகளால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளது. இத்தகைய பல அலகுக் கூடுகள் ஒன்றுடனொன்று சகபிணைப்பினால் பிணைக்கப்பட்டதாக அமைவதே வைரத்தின் கட்டமைப்பாகும். இவ்விதமாக வைரப் படிகத்தில், மடிக்கப்பட்ட நிலையில் பல சைக்ளோ ஹெக்சேன் வளையங்கள் இடம் பெற்றுள்ளன.

வைரத்தில் கார்பன் அணுக்கள் sp^3 இனக்கலப்படைந்த நிலையில் உள்ளன. எனவே ஒவ்வொரு கார்பனும் மற்ற நான்கு கார்பன் அணுக்களுடனும் $sp^3 - sp^3$ (σ) பிணைப்புகளை ஏற்டுத்திக் கொண்டுள்ளன. கூட்டமைப்பு முழுவதிலும் இப்பிணைப்புகள் தொடர்ச்சியாக எல்லாக் கார்பன் அணுக்களையும் இணைப்பதால், நான்முகி அலகுக் கூடுகளாலான கட்டுறுதியான படிகம் கிடைக்கின்றது. ஒவ்வொரு படிகமும் ஒரு தனிப் பெரும் கார்பன் மூலக்கூறாகக் கருதப்படுகிறது. இதனைப் பேரளவு மூலக்கூறு (macromolecule) எனலாம்.

வைரப் படிகத்தின் இந்த உள்ளமைப்பு அதன் பண்புகளை விளக்குகின்றது.

i) அடர்த்தி

எல்லா C-C பிணைப்புகளும் சமமான நீளமுடையவை. பிணைப்பு நீளம் 154A°. நீளம் குறுகியதாக இருப்பதால், வைரத்தின் அடர்த்தி அதிக மதிப்பை உடையது.

ii) மின் கடத்தாத்தன்மை

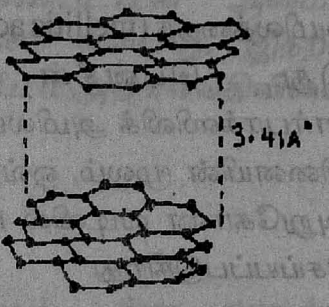
கார்பன் அணுவின் இணைதிறன் கூட்டிலுள்ள நான்கு எலெக்ட்ரான்களும் நான்கு C-C σ பிணைப்புகளை ஏற்படுத்தப் பயன்படுத்தப்பட்டுள்ளன. தனித்தியங்கக் கூடிய எலெக்ட்ரான்கள் இல்லாத காரணத்தால், வைரம் ஒரு மின்கடத்தாப் பொருளாகும்.

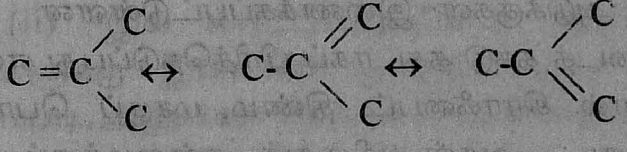
iii) கடினத் தன்மை

கார்பன் அணுக்களினிடையே உள்ள சகபிணைப்பு வலுவானது. படிக முழுமையிலும் இந்த வலுவான பிணைப்பே காணப்படுவதால் வைரம் கடினத்தன்மை பெற்றுள்ளது. சகபிணைப்புகளை முறிக்க அதிக ஆற்றல் தேவைப்படுவதால், வைரத்தின் உருகுநிலையும் உயர்மதிப்புடையது.

ii) கிராஃபைட் (graphite)

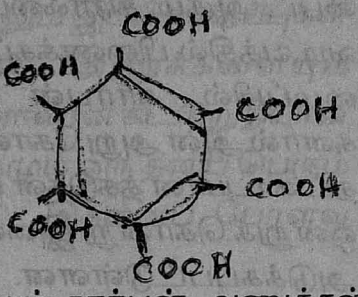
கார்பனின் மற்றொரு புற வேற்றுமைப் பொருள் கிராஃபைட் ஆகும். கிராஃபைட்டில் கார்பன் அணுக்கள் அறு கோண வடிவத்தில் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. அதன் புற வெளிக் கூட்டமைப்பில், கார்பன் அணுக்களால் ஆன அறு கோணங்கள் தட்டையான தகடுகள் உருவில் ஒன்றுக் கொன்று இணையாக அடுக்கப்பட்டுள்ளன. அறு கோணத்தில் அமைக்கப்பட்டுள்ள அணுக்களின் அமைப்பானது பென்சீன், நாஃப்தலீன் போன்ற வளையச் சேர்மங்களின் அமைப்பை ஒத்திருக்கிறது. ஒவ்வோர் அடுக்கிலும் C-C பிணைப்பு நீளம் 1.42A°. இது கார்பன் அணுக்களுக்கிடையேயான ஒற்றைப் பிணைப்பு நீளத்திற்கும் (1.54A°), இரட்டைப் பிணைப்பு நீளத்திற்கும் (1.33A°) இடைப்பட்டதாகும். ஓர் அடுக்கில் அமைந்துள்ள ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவும sp^3 இனக்கலப்பு அடைந்துள்ளதாகக் கருதப்படுகிறது. அதே அடுக்கில் இடம் பெறும் மூன்று கார்பன் அணுக்களுடன் மூன்று sp^3 - sp^3 σ பிணைப்புகளை ஏற்படுத்திக் கொள்கிறது. இப்பிணைப்புகள் ஒற்றைப் பிணைப்பிற்கும் இரட்டைப் பிணைப்பிற்கும் இடையிலான உடனிசைவுக் கலவைகளாக இருப்பதால், 2/3 ஒற்றைப் பிணைப்புத் தன்மையையும், 1/3 இரட்டைப் பிணைப்புத் தன்மையையும் பெற்றுள்ளன.





ஒரே அடுக்கில் மூன்று σ பிணைப்புகளை ஏற்படுத்திக் கொண்ட பின்னரும் ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவிலும், இனக்கலப்பில்

ஈடுபடாத $2p_z$ ஆர்பிட்டாலில் ஓர் எலெக்ட்ரான் எஞ்சியுள்ளது. இவற்றின் பக்கவாட்டு மேற்பொருந்துதலால், அடுக்கின் மேலும் கீழும் பரவலாக்கப்பட்ட π- எலெக்ட்ரான் மேகம் கவிந்திருக்கும். கிராஃபைட் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையும் போது, $C_6(COOH)_6$ என்ற வாய்பாடுடைய மெல்லிட்டிக் அமிலத்தைத் (mellitic acid) தருகிறது. இது பென்சீன் ஹெக்சா கார்பாக்ஸிலிக் அமிலமாகும். இவ் வினையின் மூலம், ஒவ்வோர் அடுக்கிலும் கார்பன் அணுக்கள் அறுகோண வடிவில் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன என்பது உறுதி செய்யப்படுகிறது.



கிராஃபைட்டின் பண்புகள்

i) மின்கடத்து திறன்

அடுக்குகளின் மேலும் கீழும் கவிந்துள்ள π எலெக்ட்ரான்கள் அடுக்கு முழுவதிலும் நகர இயலுமாதலால் அடுக்குத் தளத்தின் வழியே, கிராஃபைட் மின்கடத்து திறன் பெற்றுள்ளது.

ii) மிருதுத்தன்மை

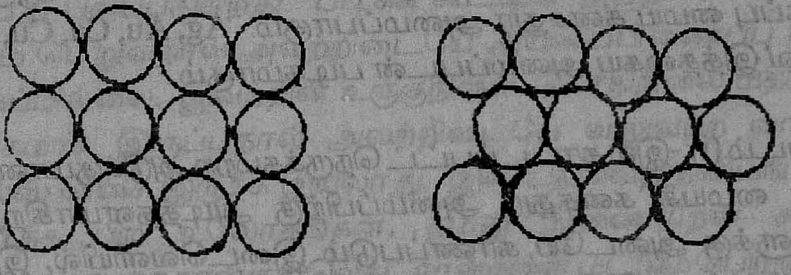
ஒரு தகட்டிற்கும் அடுத்த தகட்டுக்குமுள்ள இடைதூரம் 3.41A°, வேதிப் பிணைப்புகளின் நீளங்களைக் காட்டிலும் இது அதிகமானது எனவே வலுவற்ற வாண்டர்வால்ஸ் விசைகளால் அடுத்தடுத்த அடுக்குகள் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. எனவே, கிராஃபைட்டைத் தகடு தகடாகப் பிரித்தெடுப்பது எளிதாகும். இப்பண்பினால் கிராஃபைட் திண்ம மசகுப் பொருளாகப் பயன்படுகிறது. அதன் மிருதுத் தன்மைக்கும் இதுவே காரணமாகும்.

iii) ஒவ்வோர் அடுக்கிலுமுள்ள கார்பனின் அடுக்குமானம் ஒளிப்பிரதி பலிப்பையும் ஒளி உறிஞ்சுதலையும் ஏற்படுத்துவதால், கிராஃபைட் பளபளப்பான கருநிறத் தோற்றம் கொண்டுள்ளது.

iv) வைரத்தை விட கிராஃபைட்டின் அடர்த்தி குறைவு. (வைரத்தின் அடர்த்தி 3.52; கிராஃபைட்டின் அடர்த்தி 2.25). வைரத்துடன் ஒப்பிடும் போது கிராஃபைட்டின் அமைப்பு அவ்வளவாகக் கட்டுறுதி வாய்ந்ததல்ல என்பதே இதற்குக் காரணம். வைரத்தை விட, கார்பன் தனிமம் அதிக வேதிவினைத் திறனும் உடையது.

iv. உலோகப் படிகங்கள்

உலோகங்களின் படிகக் கூட்டில் உள்ள அணுக்கள் கடினமான கோள வடிவுடையனவாகக் கருதப்படுகின்றன. இந்த அணுக்களுக்கு இடையே குறைந்த பட்ச இடைவெளி இருக்கும்படியாக இவை அடுக்கப்படுகின்றன. கோள வடிவுடைய அணுக்களை இரு வகையில் அடுக்க முடியும்.



நெருக்கமற்ற அடுக்குமானம் (i)

நெருக்கமான அடுக்குமானம் (ii)

படம் (ii) -இல் காட்டப்பட்டுள்ள அடுக்குமானத்தில் அணுக்களுக்கு இடையே குறைந்த பட்ச இடைவெளி இருக்கும்படி, அணுக்கள் நெருக்கமாகப் பொதியப்பட்டுள்ளன. உலோகப் படிகங்களில் இத்தகைய அடுக்குமானம் காணப்படுகின்றது. அறுகோண வடிவில் அமைந்த ஆறு அணுக்களுடன் ஒவ்வோர் அணுவும் தொடுநிலையில் உள்ளது.

மூப்பரிமாணமாக இத்தகைய அடுக்குகள் ஒன்றின் மீதொன்றாக இடப்படும் போது இரு வகையான படிக அமைப்புகளைப் பெறலாம்:

i) நெருக்கமாகப் பொதியப்பட்ட அறுகோணம் (Hexagonal closepacked hcp)

ii) நெருக்கமாகப் பொதியப்பட்ட கனசதுரம் (Cubic close packed ccp)

i) நெருக்கமாகப் பொதியப்பட்ட அறுகோணம்

இவ்வமைப்பில், அணுக்களின் அணைவு எண் 12 ஆகும். Ba, Co, Mg, Zn ஆகிய உலோகங்கள் இவ்வமைப்பைப் பெற்றுள்ளன.

/ii) நெருக்கமாப் பொதியப்பட்ட கனசதுரம்

இவ்வமைப்பிலும் அணுக்களின் அணைவு எண் 12 ஆகும். இது முகப்பு மைய கனசதுர அமைப்பாகும். Ag, Au, Ca, Cu, Ni ஆகியவை இத்தகைய அமைப்புடன் படிகமாகும்.

படம் (i) -இல் காட்டப்பட்ட நெருக்கமற்ற அடுக்குமானம், பொருள் மையக் கனசதுர அமைப்பிற்கு அடித்தளமாகிறது. அணுக்களுக்கு அடையே காணப்படும் இடைவெளியில், இரு அடுக்குகளுக்கு நடுவே ஓர் அணு இடம் பெறும்போது பொருள் மைய கனசதுர அமைப்பு கிட்டுகிறது. இதில் அணுக்களின் அணைவு எண் 8 ஆகும். Li, Na, K ஆகிய கார உலோகங்கள் இத்தகைய அமைப்புடன் படிகமாகும்.

உலோகப் படிகங்களின் பண்புகள்

1. உலோகப் படிகங்கள் சிறந்த வெப்ப மற்றும் மின்கடத்திகள்.

2. பெரும்பாலான உலோகங்கள் கடினமானவை.

3. இவை தகடாக்கப்படவும், கம்பியாக நீட்டப்படவும் கூடியவை.

4. இவை பொலிவான புறப்பரப்பை உடையவை.

5. கார உலோகங்களைத் தவிர மற்ற உலோகங்கள் அதிக உருகுநிலையும் கொதி நிலையும் உடையவை.

6. உலோகங்கள் விறைப்புத் தன்மை உடையவை.

7. உலோகங்கள் நெகிழுந்தன்மையும் உடையவை.

உலோகப் பிணைப்பு

உலோகங்களின் பண்புகளை ஆராயும்போது, உலோக அணுக்களுக்கு இடையே தனித்தன்மையான பிணைப்பு உள்ளது என்பது புலப்படுகிறது. படிகக் கூட்டில் அணுக்கள் மட்டுமே இடம் பெறுவதால் அவற்றிடையே அயனிப்பிணைப்பு இருக்க வாய்ப்பில்லை. இவற்றின் உருகுநிலை, கொதிநிலை மதிப்புகள் அதிகமாக இருப்பதால் அவற்றிடையே வலுவற்ற வாண்டர் வால்ஸ் விசை இருக்க இயலாது. இடைநிலைத் தனிமங்களைத் தவிர்த்த பிற உலோகங்கள், தமது இணைதிறன் கூட்டில் அதிகபட்சமாக நான்கு எலெக்ட்ரான்களை மட்டும் பெற்றுள்ளன. உலோகங்களின் அணுக்களின் அணைவு எண் பன்னிரண்டாகவும் எட்டாகவும் உள்ளன என்று கண்டோம். உலோக அணுக்களால் அதிக பட்சம் நான்கு இணை எலெக்ட்ரான்களை மட்டுமே பகிர்ந்து கொள்ள முடியும். அதிக எண்ணிக்கையுள்ள அணுக்களுடன் பிணைக்கப் படத் தேவையான அதிக எலெக்ட்ரான்களை சகபிணைப்பால் வழங்க முடியாது. எனவே உலோக அணுக்கள் எவ்வாறு பிணைக்கப்பட்டுள்ளன என்பதை விளக்க மூன்று உருப்படிவங்கள் முன்வைக்கப்பட்டன.

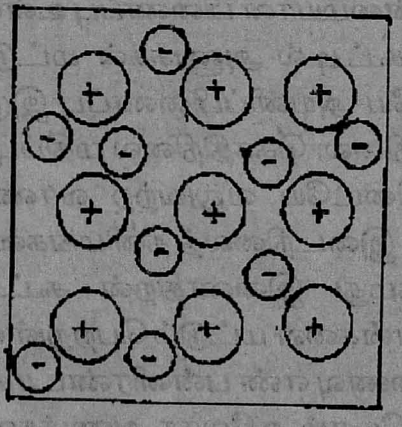
i) எலெக்ட்ரான் கடல் உருப்படிவம் (Electron sea model)

ii) இணைதிறன் பிணைப்பு உருப்படிவம் (Valence Bond model)

iii) மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் அணுகுமுறை (Molecular Orbital approach)

i) எலெக்ட்ரான் கடல் உருப்படிவம்

உலோகங்கள் குறைந்த அயனியாதல் ஆற்றலைப் பெற்றுள்ளன; இணைதிறன் கூட்டிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் எளிதாக அணுவிலிருந்து விடுபடுகின்றன. இதனடிப்படையில் லொரென்ஸ் (H.A. Lorentz) என்பவர் முன்மொழிந்ததே எலெக்ட்ரான் கடல் உருப்படிவமாகும். இதன் படி, உலோகப் படிவத்திலுள்ள ஒவ்வோர் அணுவிலிருந்தும் இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்கள் நீங்குவதால் அவை நேர்மின் அயனிகளாகின்றன. விடுவிக்கப் பட்ட, இயங்கு தன்மையுடைய "எலெக்ட்ரான் கடலில்" நேர் மின் அயனிகள் அமிழ்ந்துள்ளதாகக் கருதப்படுகிறது. இவ்வாறு ஒவ்வோர் எலெக்ட்ரானும் பல நேர் மின் அயனிகளுக்கு உரியதாகவும், ஒவ்வொரு நேர் மின் அயனியும் பல எலெக்ட்ரான்களுக்குச் சொந்தமானதாகவும் உள்ளன.



படிகம் முழுவதிலும் இலக்கின்றி அலையும் எலெக்ட்ரான்கள் அணுக்களை இணைப்பதற்கு உதவுகின்றன. ஒவ்வோர் அணுவையும், அதன் கட்டுப்பாட்டினுள் அடங்கும் எல்லா எலெக்ட்ரான்களுடனும் பிணைக்கும் விசையே உலோகப் பிணைப்பு எனப்படும்.

இக்கொள்கை உலோகங்களின் பண்புகளுக்கு விளக்கமளிக்கிறது.

1. உலோகங்கள் சிறந்த மின்கடத்திகள். மின்புலத்தில், இயங்குதிறனுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் நேர்மின் முனையை நோக்கி நகருகின்றன. அவற்றின் தடையற்ற இயக்கத்தால், உலோகத்தின் ஒரு முனையிலிருந்து மறுமுனைக்கு மின்கடத்தல் நிகழ்கிறது.

2. உலோகங்கள் சிறந்த வெப்பக் கடத்திகள். உலோகத்தின் ஒரு பகுதியைச் சூடுபடுத்தினால், அப்பகுதியிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் மிகுந்த ஆற்றலைப் பெறுகின்றன. இவை விரைந்து படிகக் கூட்டில் எல்லா இடங்களுக்கும் வெப்பத்தைக் கடத்துகின்றன.

3. உலோகத்தின் பொலிவும் ஒளிகடத்தாத் தன்மையும் இக்கொள்கையால் விளக்கப்படுகின்றன. உலோகத்தின் பரப்பில் படும் ஒளி, அதிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களைக் கிளர்வடையச் செய்யும். கிளர்வடைந்த எலெக்ட்ரான்கள் இயல்பு நிலைக்கு மீளும்போது ஆற்றலை ஒளிவடிவில் உமிழ்கின்றன. இச்செயலானது உலோகத்தின் பரப்பிலிருந்து ஒளி பிரதி பலிக்கப்படுவது போன்ற தோற்றத்தை அளித்து உலோகத்திற்குப் பொலிவூட்டுகிறது.

மேலும், உலோகத்தின் பரப்பின் மீதுபடும் ஒளி முழுவதும் இயங்கும் எலெக்ட்ரான்களால், அவற்றின் இடப்பெயர்விற்காக உறிஞ்சிக் கொள்ளப்படுவதால், உலோகத்தின் வழியே ஒளி ஊடுருவுவதில்லை.

4. உலோகங்களைச் சுத்தியலால் தட்டும் பொழுது நேர்மின் அயனி அடுக்குகள் சறுக்குப் பெயர்ச்சி அடைகின்றன. இவற்றுடனே இயங்கு திறனுள்ள எலெக்ட்ரான்களும் பெயர்ச்சி அடைவதால், படிகக் கட்டமைப்பு மாறுவதில்லை. ஆனால் உலோகம் மெல்லிய தகடாக மாறும்; அல்லது கம்பியாக இழுக்கப்படும்.

5. உலோகக் கலவைகள் உண்டாதல்: உலோகத்தின் படிகக் கூட்டில் பொருந்தக் கூடிய உருவளவை உடைய வேறு உலோக அணுக்கள் உலோகக் கலவைகளைத் தரவல்லவை. வெவ்வேறு உலோகங்களின் அயனிகள், ஒரே எலெக்ட்ரான் கடலில் அமிழ்ந்திருக்கும்.

6. உலோகங்கள் நெகிழுந்தன்மை (elasticity) உடையவை. புறவிசையால் உருத்திரிபடைய நேர்ந்தாலும், விசை நீங்கியதும் இயல்பு உருவை மீளப் பெறுந்தன்மையே அதன் நெகிழ்தன்மை எனப்படும்.

7. உலோகப் படிகத்திலுள்ள நேர்மின் அயனிகளுக்கும், இயங்குதிறன் கொண்ட எலெக்ட்ரான்களுக்கும் இடையிலுள்ள வலுவான ஈர்ப்பு விசையால், உலோகங்கள் விறைப்பாற்றலைப் (tensile strength) பெற்றுள்ளன.

8. உலோகத்தின் அணுக்கள் நெருக்கமாகப் பொதியப்பட்டுள்ளதால் அவற்றின் அடர்த்தி அதிக மதிப்புடையது.

9. உலோகப் பிணைப்புடன் சார்ந்த அணுக்களுக்கிடையிலான விசைகள், அயனிச் சேர்மங்களிலுள்ள விசைகளுக்கும் சகபிணைப்புச் சேர்மங்களிலுள்ள விசைகளுக்கும் இடைப்பட்டவை. எனவே உலோகங்களின் உருகுநிலைகளும் கொதிநிலைகளும் இவ்விரு வகைச் சேர்மங்களின் உருகுநிலை, கொதிநிலைகளுக்கும் இடைப்பட்ட மதிப்புடையவை.

10. உலோக அணுக்களுக்கிடையே நிலவும் வலுவான விசையால் உலோகங்கள் கடினத் தன்மை பெற்றுள்ளன.

11. நேர்மின் அயனிகளுக்கும் எலெக்ட்ரான்களுக்கும் இடையிலுள்ள ஈர்ப்பு விசையை எலெக்ட்ரான்கள் மீறுமளவிற்கு ஆற்றலுடைய ஒளி உலோகத்தின் மீதுபடும் போது, எலெக்ட்ரான்கள் உலோகப் பரப்பிலிருந்து தப்பிச் செல்கின்றன. இது ஒளிமின் விளைவு எனப்படும்.

இக்கொள்கையின் வரையறைகள்

சில உலோகங்களின் பண்புகள் பிற உலோகங்களினின்றும் பெரிதும் வேறுபட்டிருப்பதை இக்கொள்கை விளக்கவில்லை. எடுத்துக்காட்டாக,

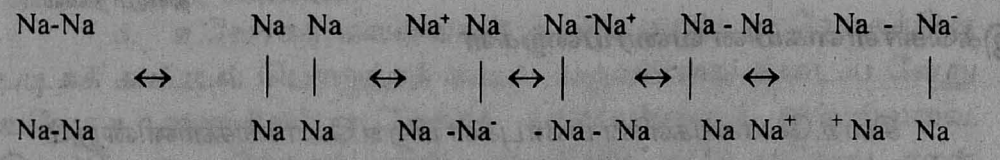
i) மெர்க்குரி-39°c வெப்பநிலையில் உருகும் போது, டங்ஸ்டனின் உருகுநிலையோ 3300°c ஆகும்.

ii) எல்லா உலோகங்களும் மின்கடத்திகளே எனினும், பிஸ்மத் போன்ற உலோகங்களை விட காப்பர் 50 மடங்கு அதிக மின் கடத்துதிறன் பெற்றுள்ளது.

iii) ஆஸ்மியம் என்ற உலோகம் கண்ணாடியைக் கூடக் கீறும் அளவிற்குக் கடினத் தன்மை உடையது; ஆனால் சோடியம், பொட்டாசியம் போன்ற உலோகங்கள் கத்தியால் வெட்டப்படக் கூடிய அளவு மிருதுத் தன்மை உடையவை.

ii) இணைதிறன் பிணைப்பு உருப் படிவம் (Valence Bond model)

இக்கொள்கை 1937-ம் ஆண்டு பாலிங் என்பவரால் முன்மொழியப்பட்டது. இதன்படி, உலோகப் பிணைப்பானது சகபிணைப்புத் தன்மை பெற்றுள்ளது. சகபிணைப்பு ஏற்பட எலெக்ட்ரான் இணைகள் பகிர்ந்து கொள்ளப்பட வேண்டும். ஓர் அணு அதனைச் சூழ்ந்துள்ள ஒவ்வோர் அணுவுடனும் ஒரு சகபிணைப்பை ஏற்படுத்திக் கொள்ளுமானால் உண்டாகும் பல அமைப்புகளின் உடனிசைவுத் தோற்றமாக உலோகத்தின் அமைப்பு கருதப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, சோடியம் உலோகத்தில் ஏற்படும் உடனிசைவு இரு சோடியம் அணுக்களுக்கிடையே ஓர் எலெக்ட்ரான் இணை பகிர்ந்து கொள்ளப்படுவதால் உண்டாகும் பல்வேறு அமைப்பு களுக்கிடையே ஏற்படுகிறது.

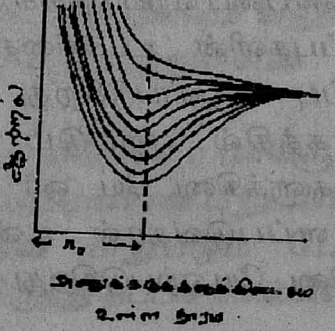


இக்கொள்கை உலோகங்களின் எல்லாப் பண்புகளையும் விளக்கவில்லை.

iii) மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் அணுகு முறை: பட்டைக் கொள்கை (Band Theory)

இக்கொள்கை ஹுண்டு, முல்லிக்கன் (Hund and Mulliken) ஆகியோரால் உருவாக்கப்பட்டது.

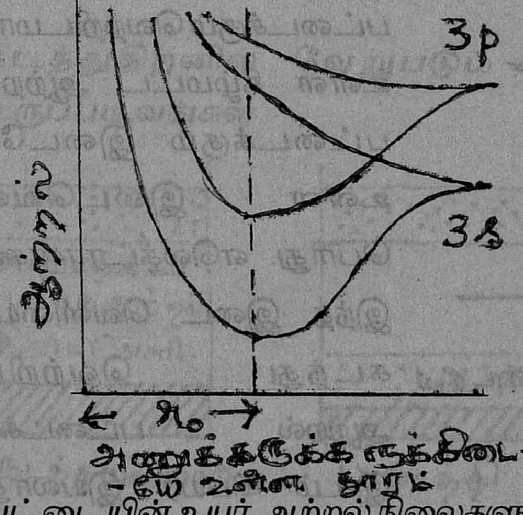
இரண்டு அணுக்களின் இணைதிறன் கூட்டு ஆர்பிட்டால்கள் ஒன்றின் மீதொன்று மேற்பொருந்தும் போது இரண்டு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் கிடைக்கின்றன. அவற்றுள் ஒன்று பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்; மற்றொன்று பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலைவிடக் கூடுதல் ஆற்றல் பெற்றுள்ள முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டால். உலோகப் படிகத்திலுள்ள ஒவ்வோர் அணுவிலும் n அணு ஆர்பிட்டால்கள் இருந்தால், அவை ஒத்த சீர்மையும் ஒத்த ஆற்றலும் பெற்றிருக்கக் கூடிய நிலையில், அவை n மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்கும். இவை n ஆற்றல் நிலைகளுடன் தொடர்புடையனவாகும். அணு ஆர்பிட்டால்களின் எண்ணிக்கை அதிகமானால், மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் எண்ணிக்கையும் அதிகமாகும். இந்நிலையில் அடுத்தடுத்த ஆற்றல் நிலைகளுக்கு இடையிலான இடைவெளி குறுகும். இதன் விளைவாகத் தொடர்ச்சியான ஆற்றல் பட்டை (continuous energy band) கிடைக்கும். இவ்வாறாக திண்மங்களில், பட்டைக் கொள்கையின்படி, பல அனுமதிக்கப் பட்ட மண்டலங்கள் அல்லது பிரில்லாயின் மண்டலங்கள் (Brillouin zones) உருவாகும். இவற்றின் அகலம் அணு ஆர்பிட்டால்கள் எந்த அளவிற்கு மேற் பொருந்தி யுள்ளன என்பதைப் பொறுத் திருக்கும். பட்டையிலுள்ள



ஒவ்வோர் ஆற்றல் நிலையும் இரு எலெக்ட்ரான்களைக் கொள்ளக் கூடியது. இப்பட்டைகள் எவ்வாறு நிரப்பப்பட்டுள்ளன, அனுமதிக்கப்படாத பட்டைகளின் (forbidden bands) அகலம் என்ன ஆகிய விவரங்கள் மூலம் ஒரு பொருள் கடத்தியா, கடத்தாப் பொருளா அல்லது குறைகடத்தியா என்பதை அறியலாம்.

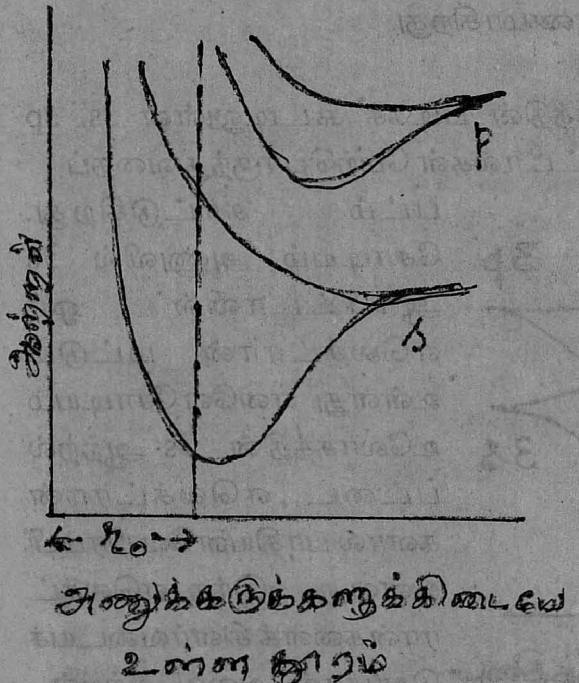
அணுவில் உள்ளமைந்த ஆர்பிட்டால்கள் மேற்பொருந்துவதால் முழுமையாக நிரம்பிய மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் கிடைக்கும். இணைதிறன் ஆர்பிட்டால்கள் மேற்பொருந்துவதால் ஏற்பட்ட ஆற்றல் பட்டைக்கும், உள்ளமைந்த ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் பட்டைக்கும் இடையே ஆற்றல் இடைவெளி (அனுமதிக்கப்படாத பட்டை) உள்ளது. உள்ளமைந்த ஆர்பிட்டால்களில் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள் ஆற்றல் இடைவெளியைக் கடந்து வரஇயலாது. பாதி நிரம்பிய கூடுகளில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களால் மட்டுமே உயர் ஆற்றல் பட்டைகளுக்கு இடம் பெயர முடியும். இத்தகைய இடப்பெயர்வே மின்கடத்துதிறனுக்குக் காரணமாகிறது.

சோடியம் உலோகத்தின் படிகக் கூட்டிலுள்ள 3s, 3p ஆகிய இணைதிறன் ஆர்பிட்டால்கள் மேற்பொருந்துவதைப் படம் காட்டுகிறது. சோடியம் அணுவில் 3s ஆர்பிட்டாலில் ஓர் எலெக்ட்ரான் மட்டும் உள்ளது. எனவே சோடியம் உலோகத்தின் 3s ஆற்றல் பட்டை எலெக்ட்ரான்களால் பாதியளவே நிரம்பி உள்ளது. இந்த எலெக்ட்ரான்களைக் கிளர்வடையச் செய்தால், அவை ஆற்றல் பட்டையின் உயர் ஆற்றல் நிலைகளுக்கு எளிதாக இடம் பெயரும். இதன் மூலம் சோடியம் மின்கடத்துதிறன் பெற்ற உலோகமாகிறது.



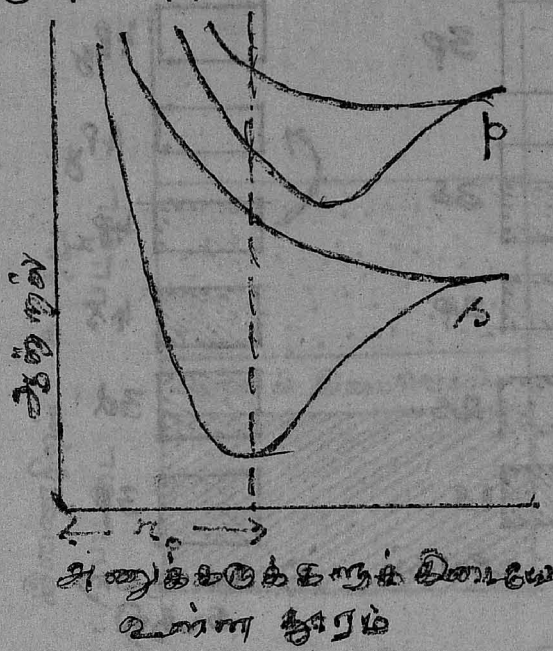
மெக்னீசியம் அணுவின் 3s ஆர்பிட்டாலில் இரு எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளதால், அவ்வுலோகத்தின் 3s ஆற்றல் பட்டை எலெக்ட்ரான்களால் முழுமையாக நிரம்பி இருக்கும். இருப்பினும், மெக்னீசியம் ஒரு மின்கடத்தியே. 3p ஆர்பிட்டாலின் ஆற்றல் மிகக் குறைவாதலால், அது 3s ஆர்பிட்டாலை ஒட்டி அமைந்துள்ளது. எலெக்ட்ரான்கள் இடம்பெயர்ந்து இயங்க இது இடமளிப்பதால், மெக்னீசியம் மின்கடத்துதிறன் பெற்றுள்ளது. இவ்வாறாக, கடத்திகள் என்பவை பாதி நிரம்பிய ஆற்றல் பட்டைகளைப் பெற்றிருக்கும்; அல்லது, அவற்றின் உயர் மட்ட ஆற்றல் பட்டைகள் ஒன்றின் மீதொன்று கவிந்திருக்கும்.

கடத்தாப் பொருட்கள் (Insulators)



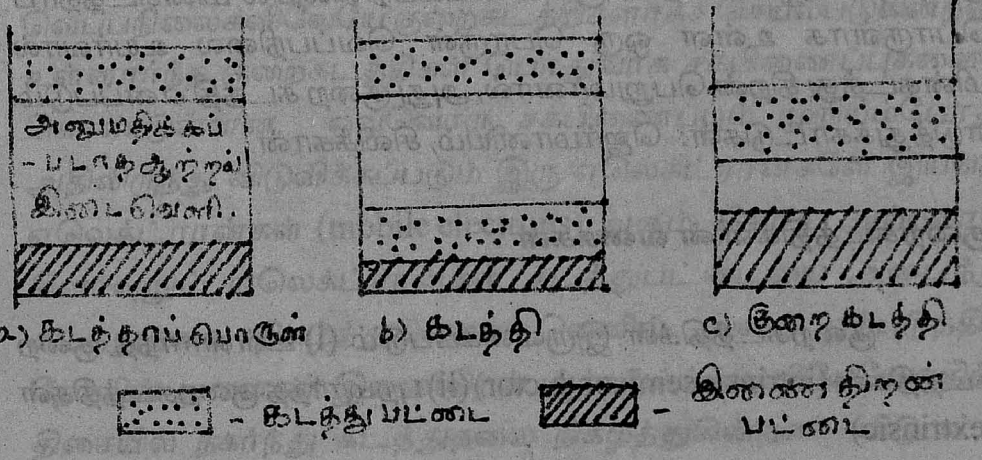
அணுக்கருக்களுக்கு இடையே சமநிலை தூரத்தில் கூட, முழுமையாக நிரம்பிய உயர்மட்ட ஆற்றல் பட்டைக்கும் வெற்றிடமாக உள்ள கீழ்மட்ட ஆற்றல் பட்டைக்கும் இடையே உள்ள இடைவெளி பெரிது. எலெக்ட்ரான்கள் இந்த இடை வெளியைக் கடந்து வெற்றிட ஆற்றல் பட்டைக்கு இடம் பெயர இயலாது. எனவே இவை கடத்தாப் பொருட்களாக உள்ளன.

குறை கடத்திகள் (semi conductors)

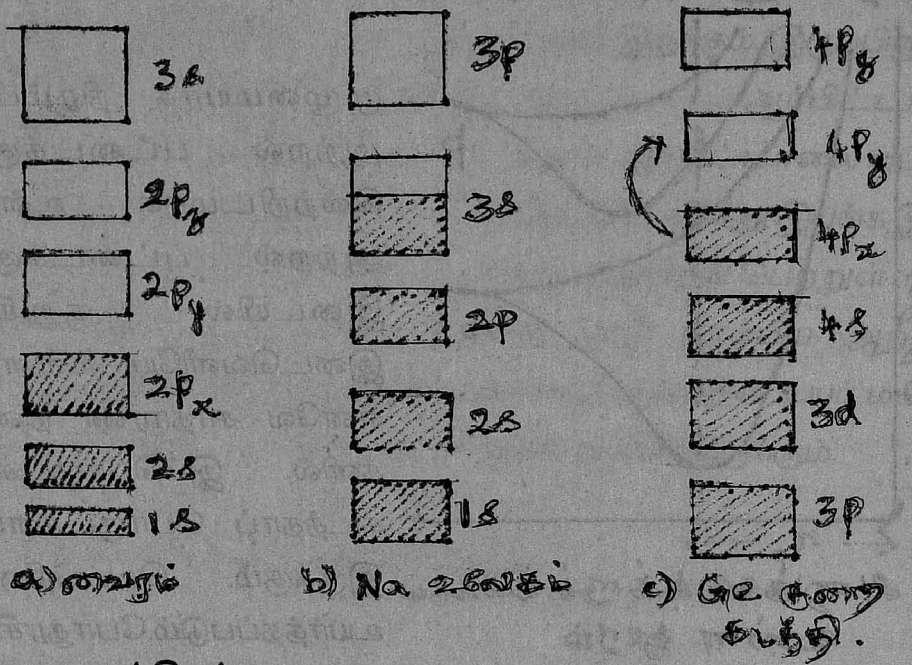


முழுமையாக நிரம்பிய ஆற்றல் பட்டைக்கும் வெற்றிடமாக உள்ள ஆற்றல் பட்டைக்கும் இடையில் குறுகிய இடைவெளியே உள்ளது. எனவே சாதாரண நிலைகளில், இப்பொருட்கள் கடத்தாப் பொருட்களாக இருக்கும். வெப்பநிலை உயர்த்தப்படும் போது, சில இணைதிற எலெக்ட்ரான்கள் அனுமதிக்கப்படாத பட்டையைக் கடந்து கடத்துபட்டையை (Conduction band) அடைகின்றன. இவ்வாறாக, குறைகடத்திகள் உயர் வெப்பநிலைகளில் ஓரளவிற்கு மின்சாரம் கடத்துகின்றன.

கடத்துதிறனில் வேறுபடும் திண்மங்களில் பட்டை உருப்படிவங்கள்



எடுத்துக்காட்டுகள்



a) சிலிகான் b) Na உலோகம் c) ஒரு குறை கடத்தி.

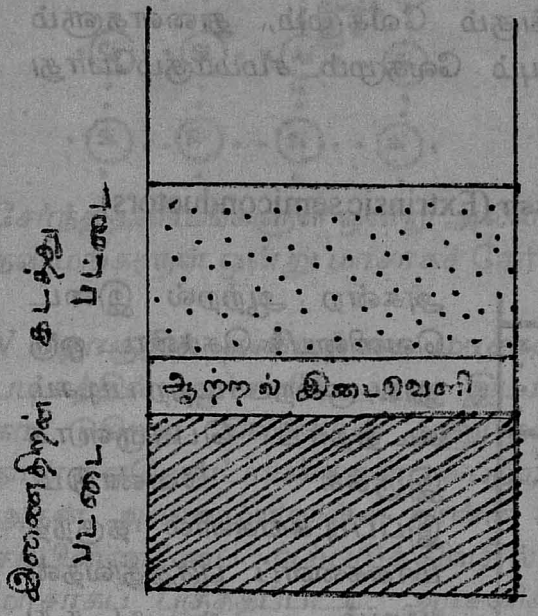
குறைகடத்திகள்

கடத்திகளின் கடத்துதிறன் வெப்பநிலை உயர்வால் குறையும் நாட்டமுடையது. காரணம், உலோகப் படிகக் கூட்டமைப்பில் உள்ள நேர்மின் அயனிகள் வெப்பநிலை உயரும் போது அதிர்வு இயக்கத்திற்கு உள்ளாகி, எலெக்ட்ரான் ஓட்டத்தைத் தடை செய்கின்றன. இதன் விளைவாகக் கடத்துதிறன் குறையும். ஆனால் தனி சூன்ய வெப்பநிலையில் மின்கடத்தாப் பொருளாக உள்ள ஒரு பொருள் வெப்பநிலை உயர்வால் மின்கடத்து திறன் பெறுமானால், அது குறை கடத்தி எனப்படும். எடுத்துக்காட்டுகள்: ஜெர்மானியம், சிலிக்கான்.

குறைகடத்திகளின் வகைகள்

குறைகடத்திகள் இருவகைப்படும் (i) உள்ளார்ந்த குறை கடத்திகள் (intrinsic semiconductor) (ii) புறமார்ந்த குறைகடத்திகள் (extrinsic)

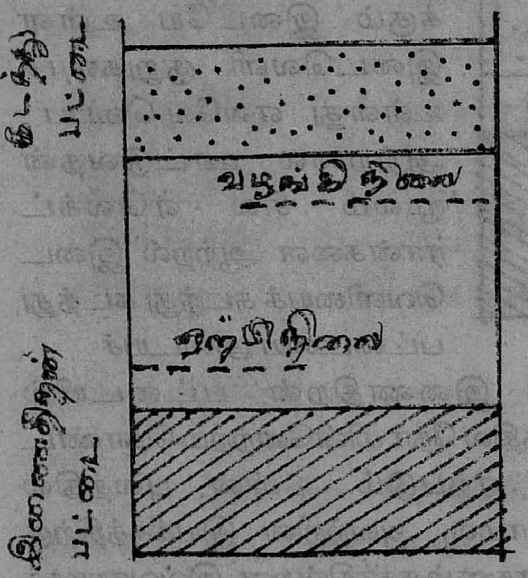
1. உள்ளார்ந்த குறைகடத்திகள்



படத்தில் கண்டவாறு, குறைகடத்தியின் இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்கள் நிரம்பிய ஆற்றல் பட்டைக்கும், வெறுமையாயுள்ள கடத்து பட்டைக்கும் இடையே உள்ள இடைவெளி குறுகலாக உள்ளது. எனவே வெப்ப ஆற்றலை ஊட்டுவதன் மூலம் சில எலெக்ட்ரான்களை ஆற்றல் இடைவெளியைக் கடந்து கடத்து பட்டையை அடையச் செய்யலாம். அப்போது இணைதிறன் பட்டையில் எலெக்ட்ரான்கள் நீங்கிய இடத்தில் நேர் மின்னேற்றம் கொண்ட துளைகள் (positive holes) ஏற்படும். மின் புலத்தில் எலெக்ட்ரான்கள் மட்டுமல்லாமல், அவற்றின் இயக்கத்திற்கு எதிர்த் திசையில் நேர்மின் துளைகளும் நகர்கின்றன. இவ்வாறாகக் குறைகடத்திகள் கடத்துதிறன் பெறுகின்றன. ஜெர்மேனியத்தில் ஆற்றல் இடைவெளி 0.72ev; சாம்பல்நிற ட்டின் (greytin) உலோகத்தில் ஆற்றல் இடைவெளி 0.10ev. இவை மிதமான வெப்பநிலைகளிலேயே குறைகடத்திகளாகச் செயல்படுகின்றன. உள்ளார்ந்த குறைகடத்திகள் பொதுவாக சகபிணைப்புகளைக் கொண்டுள்ளன. ஒவ்வொரு சகபிணைப்பும் முறியும்போது அதிலிருந்து விடுவிக்கப்படும் இரு எலெக்ட்ரான்களே இயங்கு எலெக்ட்ரான்கள் (mobile electrons) ஆகும். வெப்ப ஆற்றலால் கிளர்வுறும் எலெக்ட்ரான்கள் கடத்துபட்டையை அடைந்து கடத்துதலை நிகழ்த்துகின்றன வெனில், அவை ஏற்படுத்திய நேர்மின் துளைகள் இணைதிறன் ஆற்றல்பட்டையிலேயே எதிர்த் திசையில் நகர்ந்து கடத்துதலை நிகழ்த்துகின்றன. விடுபட்ட

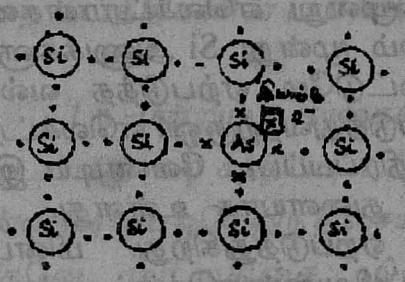
எலெக்ட்ரான் ஒரு நேர்மின் துளையை அடைய நேரிட்டால், அவை மீண்டும் இணையும். வெப்பத்தின் விளைவால் துளைகளை விடுத்து எலெக்ட்ரான் நீங்கும் வேகமும், துளைகளும் எலெக்ட்ரான்களும் இணையும் வேகமும் சமமாகும்போது சமநிலை எய்தப்படும்.

2. புறமார்ந்த குறைகடத்திகள் (Extrinsic semiconductors)



அகன்ற ஆற்றல் இடை வெளியைக் கொண்ட ஒரு தூய, குறைபாடற்ற படிகம் கடத்தாப் பொருளாக இருக்க வேண்டும். இப்படிகங்களில் தகுந்த மாசுகளைப் புகுத்துவதன் மூலம் கடத்து பட்டைக்கு அருகில் எலெக்ட்ரான் நிரம்பிய ஆற்றல் நிலை அல்லது இணைதிறன் ஆற்றல் பட்டைக்கு அருகில் வெற்று ஆற்றல் நிலை உண்டாக்கப்படும். வெப்பத் தின் விளைவால், கடத்து பட்டைக்கு அருகில் உண்டான எலெக்ட்ரான் வழங்கி நிலையிலிருந்து எளிதாக எலெக்ட்ரான்கள் கடத்து பட்டைக்கு இடம் பெயர்ந்து கடத்து தலை நிகழ்த்த முடியும். அவ்வாறே, வெப்பத்தின் விளைவால் இணைதிறன் பட்டையிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் வெற்றிடமாக உள்ள ஏற்பி ஆற்றல் நிலைகளுக்கு இடம் பெயர்வதன் மூலம் இணைதிறன் ஆற்றல் பட்டையில் நேர்மின் துளைகளை ஏற்படுத்துகின்றன. நேர் மின் துளைகளின் இயக்கத்தால் கடத்துதல் நிகழ்கிறது.

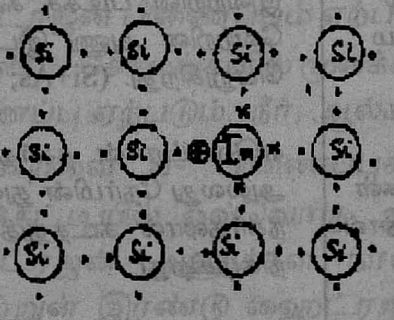
எடுத்துக்காட்டாக, ஜெர்மேனியமும் சிலிக்கானும் தனிம வரிசை அட்டவணையில் IV தொகுதியில் உள்ளன. தூய நிலையில் வ மிகக்குறைந்த மின்கடத்துதிறன் பெற்றுள்ளன. இவற்றின்



உருகிய குழம்பில் குறிப்பிட்ட அளவு மாசு சேர்க்கப்படுகிறது. பின்னர் படிகத்தை வளர விடும்போது படிகக் கூட்டினுள் மாசு அணுக்கள் புகுகின்றன. V தொகுதியை சேர்ந்த தனிமங்களுள் ஒன்று அல்லது III தொகுதியைச் சேர்ந்த தனிமங்களுள் ஒன்று மாசாகச் சேர்க்கப்படும்.

V தொகுதித் தனிமத்தை மாசாகச் சேர்த்தல்:- சிலிக்கான் படிகத்தில் ஆர்சனிக் அணு இடம் பெற்றிருப்பதைப் படம் காட்டுகிறது. சிலிக்கான் அணு தனது இணைதிறன் கூட்டில் நான்கு எலெக்ட்ரான்களைப் பெற்றுள்ளது. இவை அனைத்தும் அதன் அண்மையிலுள்ள நான்கு சிலிக்கான் அணுக்களுடன் சகபிணைப்பை ஏற்படுத்துவதில் ஈடுபடுத்தப்பட்டுள்ளன. மாசாகப் புகுத்தப்பட்ட ஆர்சனிக் அணுவின் இணைதிறன் கூட்டில் ஐந்து எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன. அவற்றுள் நான்கு சிலிக்கானுடன் சகபிணைப்பை ஏற்படுத்துவதில் ஈடுபடுத்தப்பட்டுள்ளன. ஐந்தாவது எலெக்ட்ரான் தனித்து விடப்படுகிறது; இந்த 'மிகை எலெக்ட்ரான்' தான் வழங்கி நிலை ஏற்படக் காரணமாகிறது. வெப்பத்தின் விளைவால், கடத்துபட்டைக்கு இந்த எலெக்ட்ரான் இடம் பெயர்ந்து கடத்துதலை நிகழ்த்துகிறது. இவ்வாறு ஆர்சனிக் ஊட்டப்பட்ட (doped) சிலிக்கான் n-வகைக் குறைகடத்தி (n-negative) எனப்படும்.

III தொகுதித் தனிமத்தை மாசாகச் சேர்த்தல்



சிலிக்கான் படிகக் கூட்டில் இண்டியம் அணு இடம் பெற்றிருப்பதைப் படம் காட்டுகிறது. சிலிக்கான் அணு, தனது இணைதிறன் கூட்டிலுள்ள நான்கு எலெக்ட்ரான்களையும் நான்கு சகபிணைப்புகளை ஏற்படுத்தப் பயன்படுத்துகிறது. மாசாகப் புகுத்தப்பட்ட இண்டியம்,

தனது இணைதிறன் கூட்டில் மூன்று எலெக்ட்ரான்களைப் பெற்றுள்ளது. இவற்றின் மூலம் மூன்று Si அணுக்களுடன் மூன்று சகபிணைப்புகளை மட்டுமே ஏற்படுத்த வல்லது. நான்காவது சகபிணைப்பை ஏற்படுத்துவதற்கு ஓர் எலெக்ட்ரான் குறைகிறது. எலெக்ட்ரானால் நிரப்பப்பட வேண்டிய இடம் எலெக்ட்ரான் அற்ற நேர்மின் துளையாக உள்ளது. இது எலெக்ட்ரான் ஏற்பி நிலையை ஏற்படுத்துகிறது. மின்புலம் செயல்படும் போது, Si-Si பிணைப்பிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களுள் ஒன்று நேர்மின் துளையை அடைகிறது. அப்பொழுது வேறோர் இடத்தில் நேர்மின் துளை ஏற்படும். இவ்வாறு நேர்மின் துளையின் இடப்பெயர்ச்சியால் கடத்துதல் நிகழ்கிறது. இண்டியம் ஊட்டப்பட்ட சிலிக்கான் p- வகைக் (p-positive) குறை கடத்தியாகும்.

n– மற்றும் p –வகைக் குறை கடத்திகளின் பண்புகள்

(i) படிகத்திலுள்ள மொத்த நேர்மின் சுமைகளின் எண்ணிக்கையும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையும் சமமாகையால் அவை மின் நடுநிலை வாய்ந்தவை.

(ii) அவை ஒரு திசையில் மட்டுமே மின்சாரத்தைக் கடத்துகின்றன.

(iii) அவற்றின் கடத்துதிறன் வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்போது உயர்கிறது.

உள்ளார்ந்த மற்றும் புறமார்ந்த குறை கடத்திகளுக்கிடையேயான வேறுபாடுகள்

	உள்ளார்ந்த குறைகடத்திகள்	புறமார்ந்த குறைகடத்திகள்
1.	இவற்றின் படிகக் கூட்டில் ஓரின அணுக்கள் மட்டுமே உள்ளன. (Ge, Si.)	இவற்றின் படிகக் கூட்டில் வேற்றின அணு இடம் பெறுகிறது. (Si+As; Si+In.)
2.	எலெக்ட்ரான்கள் ஒருபுற மாகவும் நேர்மின் துளைகள் எதிர்ப்புறமாகவும் நகர்வதால் கடத்துதல் நிகழ்கிறது.	எலெக்ட்ரான் நகர்தல் அல்லது நேர்மின் துளைகள் நகர்தலால் கடத்துதல் நிகழ்கிறது.
3.	கடத்துதல் குறைவு.	கடத்துதல் அதிகம்.

குறை கடத்திகளின் பயன்கள்

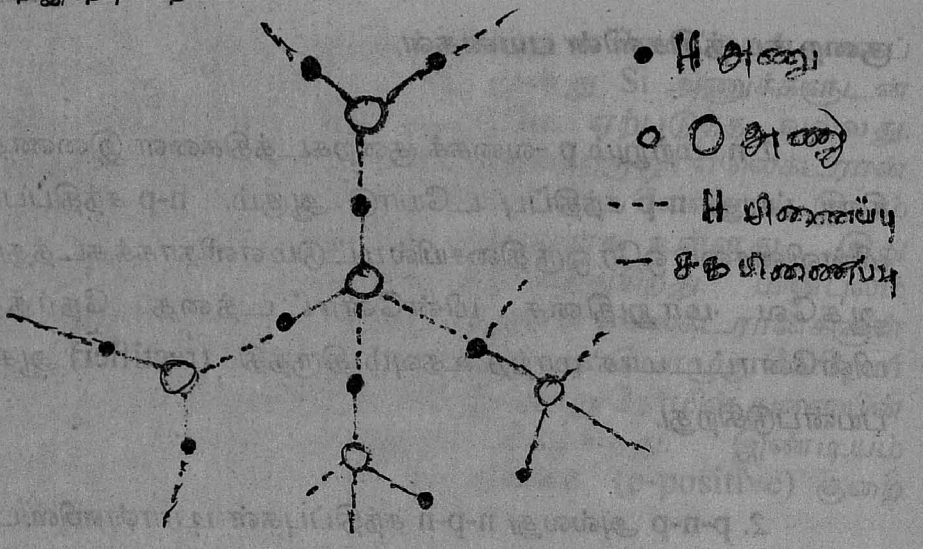
1. n -மற்றும் p -வகைக் குறைகடத்திகளை இணைத்தால் கிடைப்பது n-p சந்திப்பு டயோடு ஆகும். n-p சந்திப்பானது மின்விசையை ஒரே ஒரு திசையில் மட்டும் எளிதாகக் கடத்துகிறது. ஆகவே மாறுதிசை மின்னோட்டத்தை நேர்த்திசை மின்னோட்டமாக மாற்ற உதவும் திருத்தி (rectifier) ஆக இது பயன்படுகிறது.

2. p-n-p அல்லது n-p-n சந்திப்புகள் டிரான்ஸிஸ்டர்கள் எனப்படுகின்றன. சந்திப்பு டிரான்ஸிஸ்டர்கள் பெருக்கிகளாகச் செயல்படுகின்றன. இவை வானொலிப் பெட்டி மற்றும் மின் இணைப்புகளில் பரவலாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

3. ஆர்சனிக் மாசு ஊட்டப்பட்ட சிலிக்கான், போரான் மாசு ஊட்டப்பட்ட சிலிக்கான் ஆகியவற்றை இணைத்து p-n சந்திப்புகள் உருவாக்கப்படுகின்றன இவை சூரியக் கலங்களில் (solar cells) பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

V ஹைட்ரஜன் பிணைப்புள்ள படிகங்கள்

திண்ம நிலையிலுள்ள மூலக்கூறுகளுக்கிடையே வாண்டர் வால்ஸ் விசைகள், இருமுனை-இருமுனை இடை விசைகள் ஆகியன மட்டுமல்லாமல் சில மூலக்கூறுகளுக்கிடையே ஹைட்ரஜன் பிணைப்பும் ஏற்படுவதுண்டு. -OH தொகுதிகளைக் கொண்ட சேர்மங்களில் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு ஏற்படும். நீர், ஆல்கஹால், கார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் போன்றவை H- பிணைப்புகளை உடையன. இவற்றுள், பனிக்கட்டியில் ஒவ்வொரு ஆக்ஸிஜன் அணுவையும் நான்கு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் நான்முகி வடிவில் சூழ்ந்துள்ளன. இவற்றுள் இரண்டு ஹைட்ரஜன்கள் சகபிணைப்பாலும், இரு ஹைட்ரஜன்கள் H- பிணைப்பாலும் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன.



இரு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களுக்கிடையே உள்ள தூரம் 2.76A°. O-H பிணைப்பு நீளம் 1.00A°. H--பிணைப்பின் விளைவாக, மூலக்கூறுகளுக்கிடையே ஏராளமான இடைவெளி உள்ளது. திரவ நீரை விடத் திண்ம நிலையிலுள்ள பனிக்கட்டியின் அடர்த்தி குறைவாக இருப்பதற்கு இதுவே காரணம். 4° C வரை சூடுபடுத்தும் போது, ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் முறிந்து மூலக்கூறுகள் நெருங்கி வருவதால், சுருங்குதல் நிகழும். அதன் பின்னரே வெப்பத்தின் விளைவாக இயல்பான விரிதல் நிகழும்.

திண்ம அமோனியா

திட அமோனியாவில் நைட்ரஜனைச் சுற்றி ஆறு நைட்ரஜன் அணுக்கள் உள்ளன. இவை ஒவ்வொன்றின் இடையிலும் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு உள்ளது. ஆகையால் ஒரு நைட்ரஜன் அணு ஆறு H- -பிணைப்பைத் தருகிறது. NH_3 சேர்மத்தில் படிக அமைப்பானது சற்று உருத்திரிந்த, நெருக்கி அமைக்கப்பட்ட கன சதுரமாகும்.

படிகக் குறைபாடுகள்

ஒரே மாதிரியான படிகக் கூட்டமைப்பு மையங்களை உடைய அலகுக் கூடுகள் படிகம் முழுவதிலும் அமைந்திருக்கும் படியான படிகமே குற்றங்குறையற்ற படிகமாகும். தனி சூன்ய வெப்பநிலையில் எல்லாப் படிகங்களிலும் அயனிகள் ஒழுங்காக அடுக்கப்பட்டிருக்கும். ஆகவே, படிகங்கள் குறைபாடுகள் இன்றி இருக்கும். வெப்பநிலை உயரும்போது, அயனிகள் இடம்பெறாது வெற்றிடமாய் உள்ள படிகக் கூட்டமைப்பு மையங்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும். இது குறைபாட்டைத் தோற்றுவிக்கும், குறைபாடுகளின் எண்ணிக்கை வெப்பநிலையைச் சார்ந்திருக்கும். ஒவ்வொரு செ.மீ^{3} கன அளவிலுமுள்ள குறைபாடுகளின் எண்ணிக்கை

$$n = N e^{-W/2RT}$$

N - ஒரு செ.மீ^{3} கன அளவிற்குள் வெற்றிடமாயுள்ள இடங்களின் எண்ணிக்கை.
W - குறைபாட்டை ஏற்படுத்தச் செய்யப்படும் வேலை
R - வாயு மாறிலி
T - தனி வெப்பநிலை

குறைபாடுகளின் வகைகள்

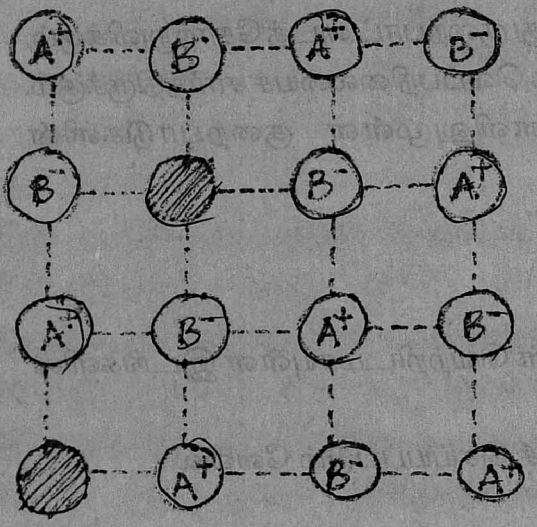
1. விகிதவியல் சார் குறைபாடுகள்: (Stoichiometric defects)

ஒரு நேர்மின் அயனியும் ஓர் எதிர்மின் அயனியும் இருக்க வேண்டிய இடம் வெற்றிடமாயிருப்பதால், படிகக் கூட்டில் அயனிகளின் அடுக்கு மானத்தில் ஏற்படும் ஒழுங்கின்மை, அல்லது அயனி ஏதேனும் இடைவெளியில் புகுந்துகொள்வதால் ஏற்படும் குறைபாடு, விகிதவியல் சார் குறைபாடு எனப்படும். படிகத்திலுள்ள நேர்மின் மற்றும் எதிர்மின் அயனிகளின்

எண்ணிக்கை அவற்றின் வேதி வாய்பாடு சுட்டும் அதே விகிதத்தில் அமைந்தும், அதே வேளையில் படிகம் குறைபாடுடையதாகவும் இருக்கும். விகிதவியல் சார் குறைபாடுகள் இருவகைப்படும்:

a) ஷாட்க்கி குறைபாடு (Schottky deflct)
b) ஃப்ரென்கல் குறைபாடு (Frenkel defect)

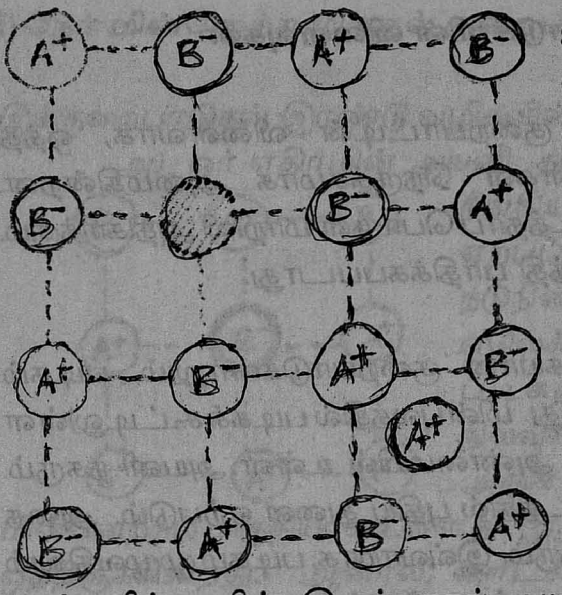
(i) ஷாட்க்கி குறைபாடு



படிகக் கூட்டமைப்பில் அயனிகளின் இருப்பிடம் வெற்றிடங்களாக இருப்பதால் ஏற்படும் குறைபாடு ஷாட்க்கி குறைபாடு எனப்படும். இவ் வெற்றிடங்கள் துளைகள் எனப்படும். நேர்மின் அயனிகளும் எதிர்மின் அயனிகளும் ஒத்த உருவளவு உடையதாக இருக்கும் சேர்மங்களின் படிகங்களிலும், உயர் அணைவு எண்களை உடைய சேர்மங்களின் படிகங்களிலும் இக்குறைபாடு தோன்றும். NaCl, CsCl ஆகிய அயனிப் படிகங்கள் ஷாட்க்கி குறைபாடு தோன்றக் கூடிய படிகங்களுக்கு எடுத்துக் காட்டுகளாகும். படிகக் கூட்டில் இடம் பெறாத நேர்மின் அயனிகளின் எண்ணிக்கையும் எதிர்மின் அயனிகளின் எண்ணிக்கையும் சமமாக இருக்கும்; எனவே படிகம் மின் நடுநிலையுடனேயே இருக்கும்.

ii) ஃப்ரென்கல் குறைபாடு

படிகக் கூட்டில் ஏதேனும் ஓர் அயனி, தன் இருப் பிடத்தை விட்டகன்று, பிற அயனிகட்கு இடையிலுள்ள இடைவெளியில்



தங்குவதால் ஏற்படும் குறைபாடு ஃப்ரென்கல் குறைபாடு எனப்படும். எதிர்மின் அயனிகளை விட உரு அளவிற் சிறிய நேர்மின் அயனிகளே பெரும்பாலும் இவ்வாறு இருப்பிடத்தை விட்டு நீங்கி இடைவெளி களில் தங்குகின்றன. இங்கும் நேர்மின் அயனிகளும் எதிர்மின் அயனிகளும் சம எண்ணிக்கையில் இருப்பதால், படிகம் மின் நடுநிலையுடன் இருக்கும். இக்குறைபாடு காணப்படும் சேர்மங்கள்

i) குறைந்த அணைவு எண்ணைப் பெற்றிருக்கும்

ii) நேர்மின் அயனிகளும் எதிர்மின் அயனிகளும் வெவ்வேறு உரு அளவைப் பெற்றிருக்கும்.

iii) நேர்மின் அயனியின் முனைவடையச் செய்யும் திறனும், எதிர்மின் அயனியின் முனைவடையும் திறனும் அதிகமாக இருக்கும். இவற்றின் படிகக் கூட்டில் அயனி தன் இருப்பிடத்தை விட்டு நீங்கியதால் அங்கு ஒருதுளை ஏற்படும்.

இக்குறைபாடு கொண்ட சேர்மங்களுக்கு எடுத்துக்காட்டுகள்: ZnS, AgBr ஆகியவை. AgBr படிகத்தில் சில Ag^+ அயனிகள் தம் இருப்பிடத்தினின்றும் நீங்கி, பிற அயனிகளின் நடுவே இடைவெளிகளில் தங்குகின்றன. ZnS படிகத்திலும் சில Zn^{2+} அயனிகள் தம் இருப்பிடத்தினின்று அகன்று இடைவெளிகளில் இடம்பிடிக்கின்றன.

விகிதவியல் சார் குறைபாடுகளின் விளைவுகள்

1. ஃப்ரென்கல் குறைபாட்டின் விளைவாக, ஒத்த மின்னேற்றமுடைய துகள்கள் நெருக்கமாக அமைகின்றன. எனவே படிகத்தின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி அதிகரிக்கும். ஆனால் அவற்றின் அடர்த்தி பாதிக்கப்படாது.

2. இரண்டு வகையான குறைபாடுகளாலும், படிகம் மின்கடத்துதிறன் பெறுகிறது. மின்புலத்தில் படிகக் கூட்டிலுள்ள துளையை நோக்கி அதன் அண்மையில் உள்ள அயனி நகரும். அந்த அயனியின் இருப்பிடத்தில் புதிய துளை ஏற்படும். அதை நோக்கி மற்றோர் அயனி நகரும். இவ்வாறாக, படிகம் முழுவதிலும் அயனி நகர்ந்து மின்சாரத்தைக் கடத்தும்.

3. துளைகள் இருப்பதால் படிகத்தின் நிலைப்புத் தன்மை குறையும்.

விகிதவியல் சாராக் குறைபாடுகள்: (Non-stoichiometric defects)

மாறா விகித விதிக்குட்படாத சேர்மங்களில், A^+ அயனிகளின் எண்ணிக்கைக்கும் B^- அயனிகளின் எண்ணிக்கைக்கும் இடையிலுள்ள விகிதம், அதன் வாய்பாடு சுட்டிக் காட்டும் விதத்தில் எளிய முழு எண் விகிதமாக இருக்காது. வெப்ப இயக்கவியல் குறைபாடுகளுடன் கூடுதலாகப் படிகக் கூட்டமைப்பில் ஒழுங்கின்மை ஏற்படும்.

விகிதத்திற்குட்படாத குறைபாடுகள் இருவகைப்படும்.

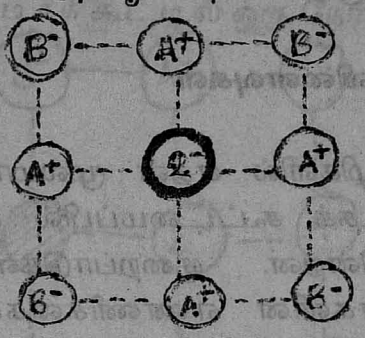
i) நேர் மின்னேற்ற மிகுதல் குறைபாடுகள் அல்லது உலோக மிகுதல் குறைபாடுகள்

ii) எதிர் மின்னேற்ற மிகுதல் குறைபாடுகள் அல்லது உலோகப் பற்றாக்குறை குறைபாடுகள்

i) நேர் மின்னேற்ற மிகுதல் குறைபாடுகள்

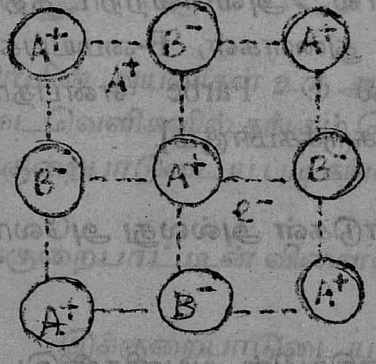
இக்குறைபாடுகள் இரண்டு வழிகளில் தோன்றலாம்.

அ) ஓர் எதிர்மின் அயனி தன் இருப்பிடத்தை விட்டு நீங்கியதால் படிகக் கூட்டில் ஏற்பட்டுள்ள துளையில், மின் நடுநிலை ஏற்படுவதற்காக ஓர் எலெக்ட்ரான் இடம் பெறுகிறது. படிகத்தில் மின் நடுநிலை நிலவுவதாகத் தோன்றினாலும், அதன் கூட்டமைப்பில் ஒரு நேர் மின்னேற்றம் மிகுதியாக உள்ளது. இது ஷாட்க்கி குறைபாட்டை ஒத்திருக்கின்றது. ஆனால், ஷாட்க்கி குறைபாடுள்ள படிகக் கூட்டமைப்பில் மாறுபடு மின்னேற்றமுள்ள இரு அயனிகள் தம் இருப்பிடத்தில் இல்லாததால் துளைகள் ஏற்படும். ஆனால், இங்கு ஒரு துளை மட்டுமே ஏற்படுகிறது.



சோடியம் ஆவியுடன் சோடியம் குளோரைடை வினைப்படுத்தினால் ஒரு மஞ்சள் நிற NaCl கிடைக்கிறது. இதில் Na^+ அயனிகள் மிகுதியாக உள்ளன. KCl, KBr, TiO போன்ற சேர்மங்களிலும் இக்குறைபாடு காணப்படும்.

ஆ) படிகக் கூட்டில் இடம் பிடிக்கும் ஒரு கூடுதலான நேர்மின் அயனி, பிற அயனிகளுக்கு இடையிலுள்ள இடைவெளியில் தங்குகிறது. மின் நடுநிலை காத்தற் பொருட்டு ஓர் எலெக்ட்ரானும் இடைவெளியில் இடம் பெறுகிறது. இக்குறைபாடு ஃப்ரென்கல் குறைபாட்டைப் போல் தோன்றினாலும், அதனி -ன்றும் வேறுபடுகிறது-ப்ரென்கல் குறைபாட்டில் உள்ளதைப் போன்று இங்கு துளைகள் ஏற்படுவதில்லை; ஃப்ரென்கல்



குறைபாட்டில் இங்குள்ளதைப் போல் இடை வெளிகளில் எலெக்ட்ரான்கள் இடம் பெறுவதில்லை. இந்த வகையான குறைபாடு, முன்னதை விடப் பெருமளவில் காணப்படும். ZnO படிகம் இக்குறைபாடுள்ள சேர்மமாகும்.

உலோக மிகுதல் குறைபாட்டின் விளைவுகள்

1) மேற்சொன்ன இருவழிகளில் எதன் மூலமாகக் குறைபாடு தோன்றினாலும், படிகக் கூட்டமைப்பில் சில எலெக்ட்ரான்கள் இடம் பெறுகின்றன. குறைபாடுகளின் எண்ணிக்கையும், எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையும் சிறிதேயானதால், எலெக்ட்ரான்களால் ஏற்படும் கடத்துதிறன் குறைந்த அளவுடையதாக இருக்கும். இத்தன்மையுள்ள படிகங்கள் குறை கடத்திகளாகச் செயல்படும்.

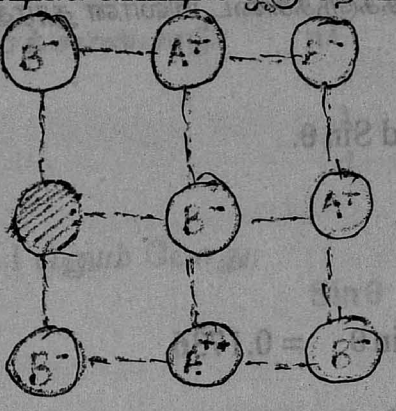
2) படிகக் கூட்டில் தனி எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கும் காரணத்தால் இச்சேர்மங்கள் நிறமுடையனவாக இருக்கின்றன. கண்ணுக்குப் புலனாகும் ஒளியிலிருந்து குறிப்பிட்ட அலைநீளமுடைய ஒளியை மட்டும் உறிஞ்சி, எலெக்ட்ரான்கள் உயர் ஆற்றல் மட்டங்களுக்குக் கிளர்வடையும் போது இவை நிறமுடையனவாகத் தோற்றமளிக்கும். இதன் காரணமாகவே ZnO சாதாரண வெப்பநிலைகளில் வெண்மையாகவும், சூடுபடுத்தினால் மஞ்சள் நிறத்துடனும் காணப்படுகின்றது. எதிர்மின் அயனிகள் நீங்கியதால், அவ்வெற்றிடத்தில் எலெக்ட்ரான்கள் இடம் பெறும் துளைகள், F-மையங்கள் எனப்படும். [ஜெர்மன் மொழியில் F - Farbe என்பதாக வண்ணத்தைக் குறிக்கும் சொல்லின் சுருக்கமாகும்].

உலோகப் பற்றாக்குறைக் குறைபாடுகள் அல்லது அலோக மிகுதல் குறைபாடுகள்

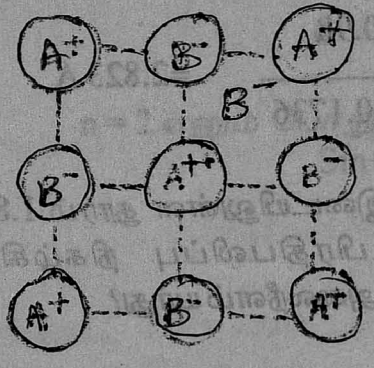
படிகக்கூட்டில், மிகுதியான எதிர்மின் அயனிகள் இடம் பெறுவதால் இக்குறைபாடு தோன்றுகிறது. எதிர்மின் அயனிகள் இரு வழிமுறைகளால் மிகுதியாகலாம். இரு முறைகளிலும்,

உலோகம் மாறுபடும் இணை திறன்களை வெளிப்படுத்த வேண்டியுள்ளது. எனவே, இடைநிலைச் சேர்மங்களிலேயே இக்குறைபாடு காணப்படுகிறது.

a) படிகக் கூட்டில் ஒரு நேர்மின் அயனி அதன் இருப்பிடத்தில் இல்லாமல், அங்கு ஒரு துளை உள்ளது. இதனால் ஏற்படும் நேர்மின்னேற்ற குறைபாட்டை அல்லது எதிர் மின்னேற்ற மிகுதலைச் சமன் செய்யும் விதமாக, அதற்கு அருகில் உள்ள இடத்திலுள்ள நேர்மின் அயனி இரட்டை மின்னேற்றம் பெற்றுள்ளது.



உலோகத்தின் மாறியல் இணைதிறன் வெளிப்படுத்தப்படுவதால் இவ்வாறு நிகழ்கிறது. FeO, FeS, NiO ஆகியவற்றில் இக்குறைபாடு காணப்படுகிறது.



b) இரண்டாவது வழிமுறையில், அயனிகளுக்கு இடையிலுள்ள இடைவெளியில் ஒரு மிகுதியான எதிர்மின் அயனி தங்குகிறது. படிகத்தின் மின் நடுநிலைத் தன்மையைக் காப்பதற்கு, அடுத்துள்ள உலோக அயனி, இரட்டிப்பு நேர் மின்னேற்றம் பெற்றுள்ளது.

எதிர்மின் அயனிகள் உரு அளவில் பெரியவையாதலால், அவை இடைவெளிகளில் தங்கும் செயல் அரிதாகவே நிகழும். எனவே இக்குறைபாடுடைய படிகங்கள் இதுவரை காணப்படவில்லை.

இக்குறைபாட்டின் விளைவுகள்

இக்குறைபாடுடைய சேர்மங்கள் குறைகடத்திகளாக இருக்கும். ஓர் அயனியிலிருந்து மற்றோர் அயனிக்கு எலெக்ட்ரான் நகர்வதால் இத்தன்மை ஏற்படுகிறது. இக்குறைகடத்திகள் p- வகையைச் சார்ந்தவை.

மாதிரிக் கணக்குகள்

1. 0.98A° அலைநீளமுடைய எக்ஸ்-கதிர்களைப் பயன்படுத்தினால், ஒரு படிகத்தின் (111) தளத்தின் முதற்படி பிரதிபலிப்பு 10° கோணத்தில் கிடைத்தது. அணுக்களுக்கிடையிலான தூரத்தைக் கணக்கிடுக.

பிராக் சமன்பாடு $n\lambda = 2d \sin\theta$.

$n = 1$

$\lambda = 0.98\ A°$

$d = ?$

$\theta = 10°$ $\quad \sin\theta = 0.1736.$

$$\therefore \quad d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

$$= \frac{1 \times 0.98}{2 \times 0.1736} = 2.823\ A$$

2. ஒரு படிகத்தின் தளங்களுக்கு இடையிலுள்ள தூரம் 1.85 A° 30° கோணத்தில் முதற்படி பிரதிபலிப்பு நிகழ்கிறது. பயன்படுத்தப்பட்ட எக்ஸ்-கதிரின் அலைநீளம் யாது?

பிராக் சமன்பாடு: $n\lambda = 2d \sin\theta$.

$n = 1$

$d = 1.85°$

$\theta = 30°$ $\quad \sin 30° = 0.5$

$$\therefore \lambda = \frac{2d \sin\theta}{n}$$

$$= \frac{2 \times 1.85 \times 0.5}{1}$$

$$= 1.85A°$$

3 1.5A° அலைநீளம் கொண்ட எக்ஸ் கதிர்கள் 1.6A° இடைவெளியில் அணுக்கள் அமைந்த படிக முகப்பில் படுகின்றன. முதற்படி, இரண்டாம்படி, மூன்றாம்படி பிரதிபலிப்புகளை ஏற்படுத்தும் கோணங்களைக் கணக்கிடுக.

பிராக் சமன்பாடு: $n\lambda = 2d \sin\theta$.

$\lambda = 1.5A°$

$d = 1.6°$

n = 1 எனும் போது,

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

$$= \frac{1 \times 1.5}{2 \times 1.6} = 0.4688$$

$\theta = 28°$

n = 2 எனும் போது,

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

$$= \frac{2 \times 1.5}{2 \times 1.6} = 0.9375$$

$\theta = 69.7°$

n = 3 எனும் போது,

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

$$= \frac{3 \times 1.5}{2 \times 1.6} = 1.406$$

சைன் θவின் மதிப்பு ஒன்றுக்கு மேல் இருக்க முடியாது. எனவே இங்கு மூன்றாம் பிரதி பலிப்பு எற்படவில்லை.

4. 20°c வெப்பநிலையில், முகப்பு மையக்கனசதுர அலகுக் கூடுகளை உடைய அலுமினியத்தின் அடர்த்தி 2.7கி/செ.மீ^{3}. (100) தளங்கட்கு இடைதூரத்தைக் கணக்கிடுக.

ஓர்அணுவின்கனஅளவு= $\frac{\text{உலோகத்தின் அணுநிறை (A)}}{\text{அடர்த்தி (D)} \times \text{அவோகாட்ரோ எண் (N)}}$

ஒரு முகப்பு மையக் கனசதுர அலகுக் கூட்டில் நான்கு அணுக்கள் இருக்கும் எனவே, அலகுக் கூட்டின் கனஅளவு

$$= \frac{4 \times A}{D \times N} = \frac{4 \times 27}{2.7 \times 6.023 \times 10^{23}}$$

$$= 66.42 \times 10^{-24} \text{ cc.}$$

கனசதுரத்தின் கனஅளவு = (விளிம்பு நீளம்)^3.

முகப்பு மையக் கனசதுரத்தில் விளிம்பு நீளம் = 2 × அணுக்களுக்கு இடை தூரம்

$\therefore 66.42 \times 10^{-24} = l^3$

$$2d = l = \sqrt[3]{66.42 \times 10^{-24}} = 4.05 \times 10^{-8} \text{ செ.மீ}$$
$$d = 2.025 \times 10^{-8} \text{ செ.மீ}$$

5. பொட்டாசியம் உலோகம் பொருள் மையக் கனசதுர அலகுக் கூட்டுடன் படிகமானது. அதன் அடர்த்தி 0.856கி/மிலி அலகுக் கூட்டின் விளிம்பு நீளத்தையும், (200) தளங்களுக்கு இடையிலான தூரத்தையும் கணக்கிடுக.

ஓர் அணுவின் கன அளவு = $\frac{\text{அணு எடை (A)}}{\text{அடர்த்தி (D)} \times \text{அவோகாட்ரோ எண் N}}$

பொருள் மையக் கனசதுர அலகுக் கூட்டில் இரு அணுக்கள் உள்ளன.

அலகுக் கூட்டின் கன அளவு =

$$= \frac{2 \times A}{D \times N} = \frac{39 \times 2}{0.856 \times 6.023 \times 10^{23}}$$

$$= 151.3 \times 10^{-24} \text{ செ.மீ.}$$

அலகுக் கூட்டின் கன அளவு = (விளிம்பு நீளம்)^3

$$l^3 = 151.3 \times 10^{-24}$$

$$\therefore l = \sqrt[3]{151.3 \times 10^{-24}}$$

$$= 5.328 \times 10^{-8} \text{ செ.மீ.}$$

தளங்களுக்கு இடை அமைந்த தூரம்

$$d_{hkl} = \frac{\text{விளிம்பு நீளம்}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$= \frac{5.328 \times 10^{-8}}{\sqrt{2^2 + 0 + 0}}$$

$$= \frac{5.328 \times 10^{-8}}{\sqrt{4}}$$

$$= 2.664 \times 10^{-8} \text{ செ.மீ.}$$

வினாக்கள்

1. படிகவியலின் முக்கிய விதிகள் யாவை?

2. படிகங்களின் சீர்மை உறுப்புகள் பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

3. கனசதுர வடிவப் படிகத்தின் சீர்மை உறுப்புகளைப் படத்துடன் விளக்குக.

4. குறிப்பு வரைக: i) அலகுக் கூடு
   ii) பிரவே கூட்டமைப்புகள்
   iii) கனசதுரப் படிக வகைகள்
   iv) மில்லர் குறிகாட்டிகள்.

5. படிகத் தளங்களுக்கிடையிலான இடைவெளிகளின் விகித மதிப்புகள் எவ்வாறு கணக்கிடப்படும்? அவற்றிலிருந்து கனசதுர வகையை அறிவது எவ்வாறு?

6. பிராக் சமன் பாட்டை வருவிக்க.

7. படிக உள்ளமைப்பை ஆய்ந்தறியும் ஆய்வு முறைகளுள் ஏதேனும் ஒன்றை விவரிக்க.

8. கீழ்க்கண்ட படிகங்களின் உள்ளமைப்புகள் பற்றிக் குறிப்பு வரைக. i) NaCl ii) வைரம் iii) கிராஃபைட் iv) பனிக்கட்டி

9. காரணம் கூறு: KCl படிகம் எளிய கனசதுரப் படிகமாகத் தோற்றமளித்தாலும், அது முகப்பு மைய கன சதுர வடிவுடையது.

10. படிகக் கூடு ஆற்றலின் முக்கியத்துவம் என்ன?

11. உலோகப் பிணைப்பு என்றால் என்ன? எலெக்ட்ரான் கடல் உருப்படிவம் உலோகத்தின் பண்புகளை எவ்வாறு விளக்குகிறது?

12. ஒரு பொருள் கடத்தி, அரிதிற் கடத்தி, குறை கடத்தி இவற்றுள் ஏதேனும் ஒன்றாக விளங்குவதற்கான காரணத்தைப் பட்டைக் கொள்கை மூலம் விளக்குக.

13. குறைகடத்திகள் என்பவை யாவை? உள்ளார்ந்த குறைகடத்திகள் எவ்வாறு செயல்படுகின்றன?

14. தகுந்த மாசுகளைச் சேர்ப்பதன் மூலம் ஒரு கடத்தாப் பொருளைக் குறைகடத்தியாக மாற்றுவது எங்ஙனம்?

15. படிகக் குறைபாடுகள் பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

கணக்குகள்

1. 0.71A° அலைநீளம் கொண்ட x- கதிர்களைப் பயன்படுத்தி, 26.42° கோணத்தில் முதற்படிப் பிரதிபலிப்பு பெறப்பட்டால், இரு தளங்களுக்கு இடையிலமைந்த தூரம் யாது?

(விடை: 0.799A°)

2. டங்ஸ்டன் பொருள் மையக் கனசதுர அலகுக் கூட்டை உடைய படிகம் அதன் அடர்த்தி 19.3 கி/செ.மீ^{3} அணுஎடை 183.9 அவோகாட்ரோ எண் = 6.02×10^{23}. டங்ஸ்டன் அணுவின் ஆரத்தைக் கணக்கிடுக.
(அலகுக் கூட்டின் மூலையில் உள்ள அணுக்கள் மையத்திலுள்ள அணுவுடன் தொடுநிலையில் உள்ளன).

(விடை: 3.163 A°)

3. 18°c வெப்பநிலையில் KCl படிகத்தின் அடர்த்தி 1.9893 கி/செ.மீ^{3}. அலகுக் கூட்டின் விளிம்பு நீளம் 6.29082 A°

அவோகாட்ரோ எண்ணைக் கணக்கிடுக (மூலக்கூறெடை = 74.555)

(விடை: 6.027×10^{23})

4. எக்ஸ்-கதிர் ஆய்வின் படி, NaCl படிகக் கூட்டின் விளிம்பு நீளம் 5.628 A° அதன் அடர்த்தியைக் கணக்கிடுக.

(விடை: 2.181 கி/செ.மீ^{3}).

5. மாலிப்டினம் பொருள் மைய கனசதுரப் படிகங்களைத் தருகிறது. அதன் அடர்த்தி 12.96 கி./செ. மீ^{3}. அலகுக் கூட்டின் விளிம்பு நீளத்தையும், (110) தளங்களுக்கும் (111) தளங்களுக்கும் இடைதூரத்தையும் கணக்கிடுக.

(விடை: .2.907 A°. $d_{110} = 2.056$ A° $d_{110} = 0.8392$ A°)

திருமதி. சுதா சௌந்திர பாண்டியன்

11. கூழ்ம நிலை
(Colloidal State)

1861-ம் ஆண்டு தாமஸ் கிரஹாம் என்ற அறிவியலார் திரவ ஊடகத்தில் பல்வேறு பொருட்கள் விரவும் தன்மையினை ஆராய்ந்தார். யூரியா, சர்க்கரை போன்ற படிக வடிவுடைய பொருட்களையும், பசை, ஜெலாட்டின், ஸ்டார்ச் போன்ற பொருட்களையும் விலங்குச் சவ்வில் கட்டி நீரினுள் தொங்க விட்டால் அவை அந்தப் பையை விட்டு வெளியேறி விரவும் தன்மைகள் வேறுபடுகின்றன. படிக வடிவுடைய பொருட்கள் எளிதாகபையிலிருந்து விரவி வெளியேறும்; ஆனால் ஜெலாட்டின், ஸ்டார்ச் போன்றவை அவ்வாறு விரவி வெளி வருவதில்லை. இந்தப் பொருட்களின் செயல்பாடுகளின் அடிப்படையில், ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வின் வழியே விரவும் பொருட்கள் படிகங்கள் என்றும், விரவாப் பொருட்கள் கூழ்மங்கள் என்றும் வகைப்படுத்தப்பட்டன. ஆனால், பின்னாளில், விரவும் தன்மை கொண்ட பொருட்களை விரவாத் தன்மையுடையனவாக மாற்ற இயலும் என்றறியப்பட்டது. ஆகவே கூழ்மங்கள் என்பவை பொருட்களில் ஒரு வகை அல்ல; கூழ்மநிலை என்பது, தக்க சூழ்நிலைகளில் பொருட்கள் இருக்கக் கூடிய ஒரு நிலையேயாகும். விரவும் தன்மை போன்ற பண்புகள் துகள்களின் உருவளவின் அடிப்படையில் வெளிப்படுத்தப் படுகின்றன.

சர்க்கரை அல்லது உப்பு கரைந்த ஒரு படித்தான மெய்யான கரைசல்களில், கரைபொருளின் துகள்கள் கண்ணுக்குப் புலனாவதில்லை; தங்க வைத்தால் அடியிற்படிவதில்லை. இத்துகள்களின் உருவளவு 1 nm மதிப்பை விடச் சிறிதாகும். மணல் துகள், $BaSO_4$ போன்ற நீரில் கரையாத பொருட்களின் தொங்கல் நிலை அமைப்புகளில், துகள்கள் கண்களுக்குப் புலனாகக் கூடியவை. இவற்றின் உருவளவு >100 nm ஆகும்.

இவ்விரு வரம்புகளுக்கிடையில் கூழ்ம நிலையில் உள்ள துகள்கள், மூலக்கூறுகளை விடப் பெரிதாகவும், ஆனால் நுண்ணோக்கி வழியாகக் கூடத் தெரியாத அளவு சிறிதாகவும்

உள்ளன. ஆகவே இவ்வமைப்பு ஒரு படித்தான அமைப்பு போல் தோற்றமளித்தாலும், மீநுண்ணோக்கி மூலம் நோக்கும்போது அதன் பலபடித்தான தன்மையை அறியலாம். கூழ்ம நிலையிலுள்ள துகள்களின் உருவளவு 1 — 100 nm ஆகும்.

ஒன்றுடன் ஒன்று கலவாத இரு நிலைமைகளைக் கொண்ட, பலபடித்தான தன்மை உடைய, தனக்கெனத் தனிப் பண்புகளைக் கொண்ட நிலையே கூழ்ம நிலையாகும். தக்க முறைகளால் உருவளவை மாற்றுவதன் மூலம் கரைசல்கள், தொங்கல்கள், கூழ்மங்கள் ஆகியவற்றை ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றாகத் தொடர்ச்சியாக மாற்ற இயலும்.

கரைசல்கள், தொங்கல்கள், கூழ்மங்கள் ஆகியவற்றுக்-கிடையே வேறுபாடு

பண்புகள்	தொங்கல்	கூழ்மம்	கரைசல்
1. உருஅளவு	>100 nm	1 nm — 100 nm	<1 nm.
2. a. வடிகட்டல்	இயலும்	இயலாது	இயலாது
b. நுண்வடிகட்டல்	இயலும்	இயலும்	இயலாது
3. படிதல்	புவிஈர்ப்பு விசையால் படியும்	மைய விலக்கு விசையால் படியும்	படியாது
4. தோற்றம்	தெளிவற்றது	தெளிவானது	தெளிவானது
5. டிண்டால் விளைவு	உண்டு	உண்டு	கிடையாது
6. விரவுதல்	விரவாது	மெதுவாய் விரவும்	விரைவாய் விரவும்
7. பிரௌனியன் இயக்கம்	இருக்கலாம்	உண்டு	இல்லை
8. புலப்படுதல்	கண்ணுக்குப் புலப்படும்	மீநுண்ணோக்கி மூலம் மட்டுமே புலப்படும்	புலப் படாது
9. திரள்தல்	திரளும்	மின்பகுளி களால் திரளும்	திரளாது

இரத்தம், பால், மேகம், பனிக்கூழ், கோந்து ஆகியன கூழ்ம நிலையிலுள்ள பொருட்களுக்கு எடுத்துக்காட்டுகள். ஒரு படித்தான கரைசல் போல் தோற்றமளித்தாலும், மீநுண்ணோக்கி மூலம் நோக்கும் போது கூழ்மக் கரைசலில் இரு நிலைமைகள் இருப்பதை அறியலாம். கரைப்பானாகச் செயல்படும் தொடர்ச்சியான நிலைமை அல்லது புறநிலைமை என்றழைக்கப்படுவது பிரிகை ஊடகமாகும். ஊடகத்தில் சிதறியுள்ள கூழ்நிலைத் துகள்கள் தொடர்ச்சியற்ற நிலைமை அல்லது அகநிலைமை என்றழைக்கப்படும் பிரிகை நிலைப் பொருளாகும்.

கூழ்மங்களை வகைப்படுத்துதல்

அ) பிரிகை நிலைப் பொருள், பிரிகை ஊடகம் ஆகியவற்றின் தன்மையின் அடிப்படையில் கூழ்மங்களைப் பின்வருமாறு பிரிக்கலாம்.

பிரிகை நிலைப் பொருள்	பிரிகை ஊடகம்	பெயர்	எடுத்துக்காட்டு
திண்மம்	திண்மம்	திடகரைசால்	உலோகக்கலவை
திண்மம்	திரவம்	கரைசால்	களிமண், தங்கக்கூழ்மம்
திண்மம்	வாயு	காற்றுக்கரைசால்	புகை
திரவம்	திண்மம்	களி	தயிர், வெண்ணெய்
திரவம்	திரவம்	பால்மம்	பால், களிம்புகள்
திரவம்	வாயு	திரவக் காற்று கரைசால்	மூடுபனி, மேகம்
வாயு	திண்மம்	திட நுரை	நுரைரப்பர், உருக்காங்கல்
வாயு	திரவம்	நுரை	சோப்பு நுரை, கடைந்த க்ரீம்.

ஆ) கூழ்மத்திலுள்ள இரு நிலைமைகளுக்கிடையே உள்ள ஈர்ப்பின் அடிப்படையிலும் கூழ்மங்கள் வகைப்படுத்தப்படுகின்றன. பிரிகை நிலைப் பொருளுக்கும் ஊடகத்திற்கும் இடையே ஈர்ப்பு இல்லாத,

தங்கக் கரைசால் போன்ற கூழ்மங்கள் கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்கள் (lyophobic colloids) என்றழைக்கப்படும். பிரிகை ஊடகத்துடன் மிகுந்த ஈர்ப்பு கொண்ட பிரிகை நிலைப் பொருட்களான கோந்து, ஜெலாட்டின் போன்றவற்றின் கூழ்மங்கள் கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்கள் (lyophilic collids) என்றழைக்கப்படும். பிரிகை ஊடகம் நீராக இருப்பின், இவ்விரு வகைகளும் முறையே நீர் வெறுக்கும் கரைசால்கள், நீர் விரும்பும் கரைசால்கள் என்றழைக்கப்படுகின்றன. இவற்றின் வேறுபட்ட பண்புகளைப் பின்வருமாறு பட்டியலிடலாம்.

பண்பு	கரைப்பான் விரும்பும் சால்கள்	கரைப்பான் வெறுக்கும் சால்கள்
1. தயாரிப்பு	இரு நிலைமைகளையும் கலந்து எளிதாகத் தயாரிக்க முடியும். இவை தம்மைத் தாமே நிலைப் படுத்திக் கொள்ளும்	எளிதாகத் தயாரிக்க முடியாது. மேலும் கூழ்மத்தை நிலைப் படுத்தச் சிறிதளவு மின் பகுளிகள் சேர்க்க வேண்டும்.
2. மின்னூட்டம்	துகள்கள் சிறிது மின் தன்மை-யுடன் அல்லது மின் தன்மை-யற்று இருக்கும்	துகள் நேர் அல்லது எதிர் மின்னூட்டம் பெற்றிருக்கும்.
3. நீரேற்றம்	பிரிகை நிலைத் துகள்களை ஊடகத் திரவம் சூழ்ந்து அவை ஒன்றுடனொன்று இணை-வதைத் தடுக்கும்.	நீரேற்றம் அடையாது.
4. பாகுத்தன்மை	ஊடகத்தை விட, கூழ்மத்தின் பாகுத்தன்மை அதிகம்.	கூழ்மத்தின் பாகுத் தன்மை ஊடகத்தின் பாகுத்தன்மைக்குச் சமமாகும்.

5. புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி	கூழ்மத்தின் புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி விசை ஊடகத்தினுடையதை விடக் குறைவு.	கூழ்மத்திற்கும் ஊடகத்திற்கும் புறப்பரப்பு கவர்ச்சி விசை சம அளவில் உள்ளது.
6. வீழ் படிவாக்கல்	மிகையளவு மின் பகுளிகளைச் சேர்த்தால் மட்டுமே வீழ் படிவாக்க முடியும்.	சிறிதளவு மின் பகுளிகளைச் சேர்த்தால் கூட வீழ்படிவாக்க முடியும்.
7. மீள்தன்மை	மீள்தன்மை உடையவை. வீழ்படிவாக்கல் மூலம் அல்லது ஆவியாக்கல் மூலம் இரு நிலைமைகளையும் பிரித்தாலும் அவை மீண்டும் எளிதில் இணைந்து கூழ்மமாகும்.	மீள் தன்மையற்றவை. பிரிக்கப்பட்ட இரு நிலைமைகளும் மீண்டும் எளிதில் இணையாது.
8. டிண்டால் விளைவு	ஏற்படாது	ஏற்படும்.
9. மின்பெயர்ச்சி	மின்னேற்றமுடைய துகள்கள் மட்டும் மின் பெயர்ச்சி அடையும்; பிற, மின் பெயர்ச்சி அடையா.	துகள்களின் மின்னேற்றக்குறிக்கு ஏற்ப மின்பெயர்ச்சி நிச்சயமாக நிகழும்.
10. புலப்படுதல்	மீநுண்ணோக்கி வழியே நோக்கினால் கூட, துகள்கள் கரைப்பானால் சூழப்பட்டிருப்பதால், தெளிவாகப் புலப்படாது.	மீநுண்ணோக்கி மூலம் துகள்களைத் தனித், தனியாகவும், தெளிவாகவும், பார்க்க முடியும்.

இ) கூழ்மங்களின் கட்டமைப்பின் அடிப்படையில் மூலக்கூறு கூழ்மங்கள் என்றும் பல்கூட்டமைப்பு கூழ்மங்கள் என்றும் அவை வகைப்படுத்தப்பட்டுள்ளன. வேதிப்பிணைப்பின் மூலம் அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகள் பிணைக்கப்பட்டு, ஒற்றை

மூலக்கூறுகளின் கட்டமைப்பைப் பெற்றவை மூலக்கூறு கூழ்மங்களாகும் (ஸ்டார்ச், ரப்பர்). வாண்டர் வால்ஸ் விசைகளால் பல மூலக்கூறுகள் தொகுக்கப்பட்டு, தொகுப்பு மூலக்கூறுகளின் கட்டமைப்பைப் பெற்றவை பல்கூட்டமைப்புக் கூழ்மங்களாகும். (சோப்பு, தங்கக் கூழ், பால்மங்கள்).

ஈ) துகள்களின் வடிவமைப்பின் அடிப்படையில் கோளவடிவக் கூழ்மங்கள் (வெள்ளிக் கூழ் மற்றும் கரிமக் கூழ்மங்கள்) என்றும், நீள் வடிவக் கூழ்மங்கள் (சிலிக்கா அமிலம்) என்றும் வகைப்படுத்தப் பட்டுள்ளன.

உ) வேதித் தன்மையின் அடிப்படையில் கனிமக் கூழ்மங்கள், கரிமக் கூழ்மங்கள் என இருவகைப்படும். கனிமக் கூழ்மங்கள் மேலும் வகைப்படுத்தப்பட்டு உலோகக் கூழ்மங்கள் (Au, Ag சால்கள்) மற்றும் அலோகக் கூழ்மங்கள் (As_2S_3) என்று அழைக்கப்படுகின்றன. கரிமக் கூழ்மங்கள் வகைப்படுத்தப்பட்டு ஒத்த முனைவுடைய சால்கள் (பென்சீனில் ரப்பர் சால்) மற்றும் வேற்று முனைவுடைய சால்கள் (நீரில் புரத சால்) என்றும் அழைக்கப்படுகின்றன.

ஊ) பிரிகைப் பொருளின் மீதுள்ள மின்னேற்றக் குறியின் அடிப்படையில், கூழ்மங்கள் நேர் மின்னேற்றமுடைய சால்கள் [$Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$], எதிர் மின்னேற்றமுடைய சால்கள் (As_2S_3) என்றும் வகைப்படுத்தப் பட்டுள்ளன.

எ) பிரிகை ஊடகம் நீராக இருப்பின் ஹைட்ரோசால்கள், பென்சீனாக இருப்பின் பென்சோசால் என்பன போன்ற வகைப்படுத்தலும் உண்டு.

திரவத்தில் திண்மப் பரவல்கள் – கரைசால்கள்

தயாரிப்பு முறை

கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்கள் தயாரிப்பு

பிரிகை ஊடகத்துடன் பிரிகை நிலையைச் சேர்த்துக் கூழ்மமாக்கும் நேரடியான முறையில் கூழ்மங்கள்

தயாரிக்கப்படுகின்றன. ஜெலாட்டின், ஸ்டார்ச், அரபிக்கோந்து ஆகியவை குளிர்ந்த நிலையில் அல்லது சிறிது சூடான நிலையில் நீரில் பரவி எளிதில் கூழ்மங்களாகின்றன. வெது வெதுப்பான வெப்பநிலையில் பென்சீனில் ரப்பர் கூழ்மம் தயாரிக்கப்படும். இவை மிகுந்த நிலைப்புத் தன்மையுடையவை.

கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்கள் தயாரிப்பு

கூழ்மத் துகளின் உருவளவு மெய்யான கரைசாலிலுள்ள துகளின் உரு அளவிற்கும், தொங்கலிலுள்ள துகளின் உருவளவிற்கும் இடைப்பட்டது. எனவே கீழ்க்கண்ட இரு முறைகள் மூலம் கரைசால்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

i) பிரிகை முறைகள் (Dispersion methods)

அளவிற் பெரிய துகள்களைத் தொடக்கப் பொருளாக எடுத்துக் கொண்டு, பொருத்தமான வழிகளால் அவற்றைக் கூழ்ம நிலைக்கு நொறுக்கி, பின் பிரிகை ஊடகத்தில் அவை விரவச் செய்யப்படுகின்றன.

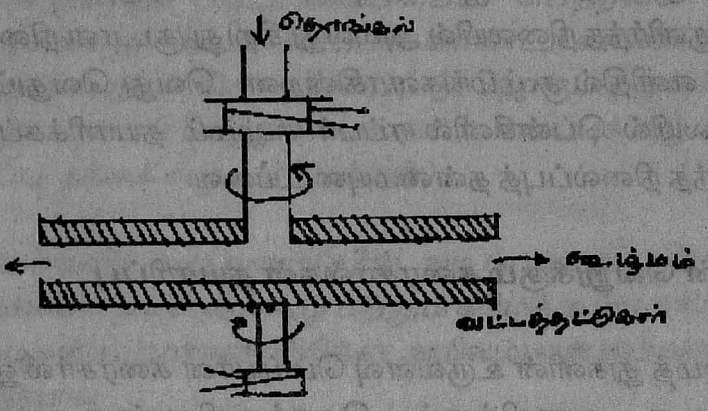
ii) திரட்டு முறைகள் (Condensation methods)

தொடக்கத்தில் ஒரு மெய்யான கரைசலில் நுண்ணிய அளவில் உள்ள துகள்கள் வேதி வினைகளால் கூழ்ம நிலைக்கு உருப்பெருக்கப்பட்டு பிரிகை ஊடகத்தில் விரவச் செய்யப்படுகின்றன.

I. பிரிகை முறைகள்

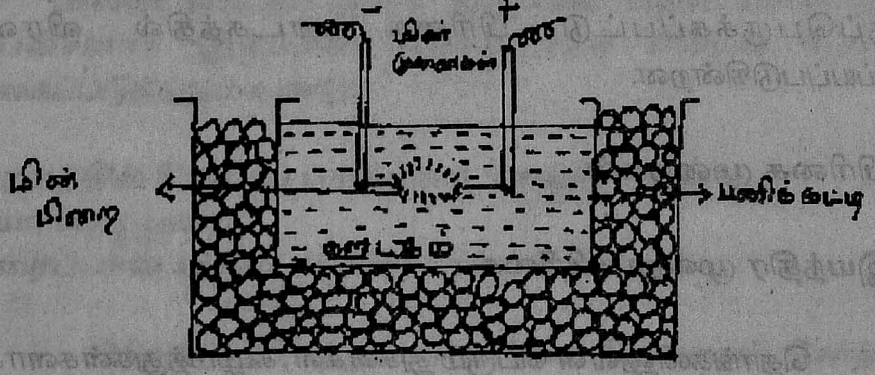
i) இயந்திர முறைப் பிரிகை

தொங்கலிலுள்ள பெரும் துகள்கள், கூழ்மத்துகள்களாகச் சிறிதாக்கப்பட, கூழ்ம ஆலைகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.



கூழ்ம ஆலை என்பது எதிரெதிர் திசையில் சுழலக்கூடிய இரு வட்டமான உலோகத் தட்டுகளை உடையது. இவ்விரண்டின் இடையில் உள்ள இடைவெளிக்குள் தொங்கல் செலுத்தப்படுகிறது. கூழ்மத் துகளைத் தேவையான உருவளவில் பெறுவதற்கு, உலோகத் தட்டுகளுக்கு இடையே உள்ள தூரத்தை அதற்குத் தக்கவாறு அமைத்துக் கொள்ள வேண்டும். உலோகத் தட்டுகளை எதிரெதிர் திசையில் வேகமாகச் சுழற்றும்போது, துகள்கள் பொடியாகி கூழ்ம நிலையை அடையும். சாயங்கள், மசி, வண்ணப் பொருட்கள் இன்னபிற இத்தகைய முறையில் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

பிரெடிக் மின் பிரிகை முறை (Bredig's electro - dispersion)



தங்கம், வெள்ளி, பிளாட்டினம் போன்ற உலோகங்களின் கூழ்மங்கள் இம்முறையில் தயாரிக்கப்படுகின்றன. கூழ்மமாக்கப்பட வேண்டிய உலோகம் மின் முனையாக்கப்பட்டு, சிறிதளவு பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு சேர்க்கப்பட்ட ஊடகத்தில் அமிழ்த்தி வைக்கப்படுகிறது. மின்முனைகளுக்கிடையே மின்பிற உண்டாக்கப்படுகிறது. அதன் உயர் வெப்பநிலையில் உலோகம் ஆவியாக மாறி, அதன் துகள்கள் ஊடகத்தில் சிதறுகின்றன. மின்கலம் பனிக்கட்டியால் சூழப்பட்டிருப்பதால், கூழ்மநிலைக்குத் தேவையான உருவளவுடைய துகள்களாகச் சேர்க்கை அடைகின்றன. ஊடகத்தில் சேர்க்கப்பட்டுள்ள KOH கூழ்மத்தை நிலைப்படுத்துகிறது.

கூழ்மமாக்கல் (Peptization)

வீழ்படிவாக்கப்பட்ட ஒரு பொருளைக் கூழ்மநிலைக்கு மாற்றும் செயல் கூழ்மமாக்கல் எனப்படும். இச்செயலுக்குப் பயன்படுத்தப்படும் மின்பகுளிகள் கூழ்மமாக்கிகள் (peptizing agent) எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்

அ. புதியதாய் வீழ்படிவாக்கப்பட்ட ஃபெரிக் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் சிறிதளவு ஃபெரிக்குளோரைடு கரைசலைச் சேர்த்தால் Fe^{3+} அயனிகளால் அது செம்பழுப்பு நிறக் கூழ்மமாக மாறும்.

$$Fe(OH)_3 + Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)_3\ Fe^{3+}$$

வீழ்படிவு அயனி கூழ்மத்துகள்

ஆ) மிகச் சிறிய அளவு AgCl வீழ்படிவுடன், KCl அல்லது $AgNO_3$ கரைசலைச் சேர்த்துக் குலுக்கினால், AgCl கூழ்மம் கிடைக்கிறது.

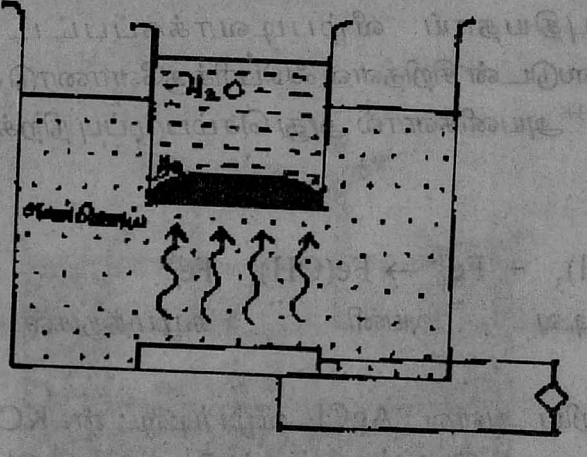
இ) $BaSO_2$ வீழ்படிவை மிகுந்த நீராற் கழுவினால் $BaSO_4$, கரைசால் கிடைக்கிறது.

ஈ) புதிதாய் வீழ்படிவாக்கப்பட்ட $Al(OH)_3$ வீழ்படிவைச் சிறிது HCl அமிலம் சேர்த்துக் கூழ்மமாக்கலாம்.

கூழ்மக் கரைசலாக்கும் பணியைச் செய்யும் அயனி, வீழ்படிவுத் துகளின் மேற்பரப்பில் கவரப்பட்டு, அதன் விளைவாக வீழ்படிவு கூழ்மமாகிறது.

iv) **நுண்ணொலி அதிர்வு முறை** (Dispersion by Ultrasonic Vibrations)

செவிப்புலத்திற்குட்பட்ட ஒலியின் அதிர்வெண்ணைக் காட்டிலும், அதிக அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட ஒலி அதிர்வுகள் தொங்கல் நிலையிலுள்ள துகள்களைக் கூழ்மநிலைக்கு மாற்றும் என்று கண்டறியப்பட்டது. கிளாஸ் (Claus) என்பவர் இந்த முறையைப் பயன்படுத்தி பாதரசக் கூழ்மம் தயாரித்தார்.



நீரும் பாதரசமும் வைக்கப்பட்டுள்ள கலம் ஊடகமாகச் செயல்படும் எண்ணெயால் சூழப்பட்டுள்ளது. அதிக அதிர்வெண்கொண்ட நுண்ணொலியின் அதிர்வுகள் எண்ணெய் வழிச் சென்று பாதரசக் கலத்தைத் தாக்குகின்றன. இந்த நுண்ணொலி அதிர்வுகள் பாதரசத்தைக் கூழ்மநிலைக்குச் சிதறச் செய்கின்றன. உடனிருக்கும் நீரில் பாதரசத் துகள்கள் பரவி கூழ்மமாகும்.

திரட்டு முறைகள்

அ) மிகுதியாய்க் குளிர்வித்தல்

இம்முறையினால் கரிமக் கரைப்பான்களான குளோரோபார்ம், ஆல்கஹால், ஈதர் ஆகியவற்றில் சிதறிய பனிக்கட்டிக் கூழ்மத்தைப் பெறலாம். கரைப்பானுடன் சிறிதளவு நீர் கலந்து குளிர்விக்கப்படுகிறது. நீர் உறையும்போது, துகள்கள் திரண்டு கூழ்ம நிலையடைகின்றன.

ஆ) கரைப்பானை மாற்றும் முறை

சல்பர், பாஸ்பரஸ் ஆகியவை ஆல்கஹாலில் கரையும்; நீரில் அவற்றின் கரைதிறன் குறைவு. ஆகவே கூழ்மமாக்கப்பட வேண்டிய பொருளின் ஆல்கஹால் கரைசல் மிகுந்த அளவு நீருடன் சேர்த்துக் குலுக்கப்படுகிறது. கூழ்மத்தை நிலைப்படுத்தும் பொருளும் உடன் சேர்க்கப்பட்டால், ஆல்கஹாலில் நுண்துகளாக இருக்கும் கரைபொருள் நீரில் கூழ்மநிலையை அடையும்.

இ) ஆவியைக் குளிர்வித்தல்

சல்பர், மெர்க்குரி போன்ற திரவங்களைக் கொதிக்க வைத்து, அவற்றின் ஆவியைக் குளிர் நீரினுள் செலுத்தினால்,

அவை கூழ்மமாகும். இம்முறையில், அமோனியம் உப்புகள் கூழ்மத்தை நிலைப்படுத்தப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

ஈ) வேதிமுறைகள்

i) இரட்டைச் சிதைவு

1. ஆர்சீனியஸ் ஆக்ஸைடின் நீர்த்த கரைசல் வழியே H_2S வாயுவைச் செலுத்தினால் ஆர்சீனியஸ் சல்பைடின் கரைசால் கிடைக்கும்.

$$As_2O_3 + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 3H_2O$$

தோராயமாக 0.5 கி As_2O_3 500 மி.லி. நீரில் கலக்கப்பட்டு, நீண்ட நேரம் கூடாக்கப்படுகிறது. பின், அக்கரைசல் குளிர்விக்கப்பட்டு, அதன் வழியே H_2S வாயு செலுத்தப்படுகிறது. As_2S_3 கூழ்ம நிலையில் கிடைக்கும். H_2S மிகையளவு இருப்பின், கூழ்மத்தை வீழ்படிவாக்கி விடுமாதலால், ஹைட்ரஜன் வாயுவைச் செலுத்தி, மிகுதி வாயுவை நீக்க வேண்டும்.

2. மிக நீர்த்த பெரிக்குளோரைடு கரைசலையும், பொட்டாசியம் பெர்ரோசயனடு கரைசலையும் கலந்தால், புருஷியன் நீலக்கரைசால் கிடைக்கும்.

$$3K_4[Fe(CN_6] + 4FeCl_3 \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,KCl$$

பொட்டாசியம் பெர்ரோ சயனைடு — பெரிக் குளோரைடு — புருஷியன் நீலம்

ii) நீராற் பகுப்பு

நீர்த்த பெரிக் குளோரைடு கரைசலைக் கொதிக்க வைத்தால், நீராற் பகுப்பின்மூலம் பெரிக் ஹைட்ராக்ஸைடு கூழ்மம் கிடைக்கும்.

$$FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3HCl$$

புதிதாகத் தயாரிக்கப்பட்ட 32% $FeCl_3$ கரைசலில் சிறிதளவு, 500 மி.லி. கொதிக்கும் வாலை வடிநீரில் துளித்துளியாகச் சேர்க்கப்படுகிறது. உடனே அழகிய சிவப்பு நிறக் கரைசாலாக $Fe(OH)_3$ கிடைக்கும். இது கூழ்மப் பிரிப்பு மூலம் தூய்மைப்படுத்துகிறது.

iii) ஒடுக்கம்

தங்கம், வெள்ளி, பிளாட்டினம் போன்ற உலோகங்களின் உப்புகளை ஃபார்மால்டிஹைடு, ஹைட்ரஸீன், டானிக் அமிலம் (Tannic Acid) முதலிய ஒடுக்க காரணிகள் கொண்டு ஒடுக்கினால், உலோகக் கரைசால்கள் கிடைக்கும்.

$$2AuCl_3 + 3HCHO + 3H_2O \rightarrow 2Au + 3HCOOH + 6HCl$$

3 மி.கி தங்கக் குளோரைடும், 7.4 மி.கி பொட்டாசியம் கார்பனேட்டும், 25மிலி. வாலை வடிநீரில் கரைக்கப்படுகின்றன. இதில் வெள்ளை பாஸ்பரஸின் ஈதர் கரைசல் துளித்துளியாகச் சேர்க்கப்படுகிறது. அப்போது சிவப்பு நிறத் தங்கக் கரைசால் கிடைக்கும். இதன் ஒரு பகுதியுடன் நீர்த்த சோடியம் குளோரைடு கரைசலைச் சேர்த்தால், துகளின் உருவளவு அதிகரிப்பதால் சிவப்பு நிறம் நீலமாக மாறும்.

ஊதா நிறத் தங்கக் கூழ்மத்தைப் பெற, தங்கக் குளோரைடு கரைசல் ஸ்டானஸ் குளோரைடால் ஒடுக்கப்படுகிறது.

$$2AuCl_3 + 3SnCl_2 \rightarrow 2Au + 3SnCl_4$$

சல்பர் டையாக்ஸைடு கரைசலை H_2S கரைசலால் ஒடுக்கினால், சல்பர் கரைசால் கிடைக்கும்.

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S$$

iv) ஆக்ஸிஜனேற்றம்

1. ஹைட்ரஜன் சல்பைடை, SO_2 அல்லது Br_2 கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்தால் சல்பர் கரைசால் கிடைக்கும்.

$$Br_2 + H_2S \rightarrow S + 2HBr$$

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S$$

2. ஹைட்ரஜன் அயோடைடை அயோடிக் அமிலத்தால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்தால், அயோடின் கூழ்மம் கிடைக்கும்.

$$5HI + HIO_3 \rightarrow 3H_2O + 3I_2$$

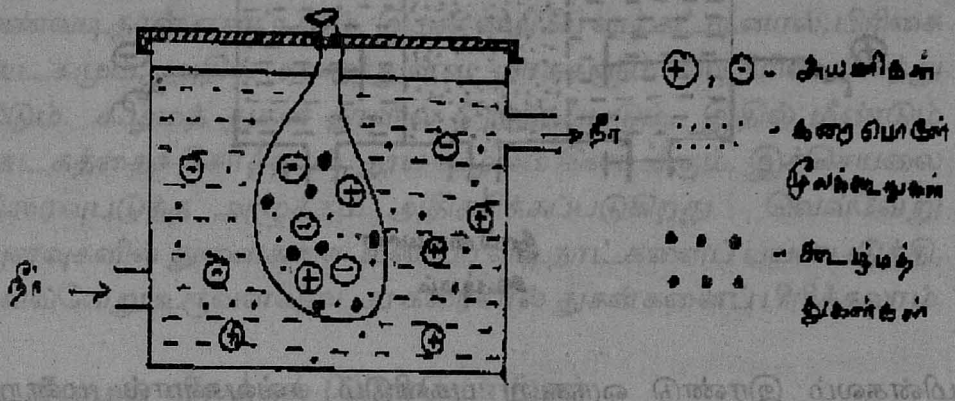
3. ஹைட்ரஜன் செலீனைடை நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்தால், செலீனியம் கூழ்மம் கிடைக்கும்.

$$H_2Se + [0] \rightarrow H_2O + Se$$

கரைசாலைத் தூய்மைப்படுத்துதல்

கரைசாலில் சிறிதளவு மின்பகுளிகள் இருப்பின், அவை கூழ்மத்தை நிலைப்படுத்தும்; மிகையளவு இருப்பின் கரைசாலை வீழ்படிவாக்கிவிடும். எனவே கரைசாலில் கசடுகளாக இருக்கக்கூடிய மின்பகுளிகளையும், வேறு கரைபொருட்களையும் நீக்குதல் இன்றியமையாததாகும்.

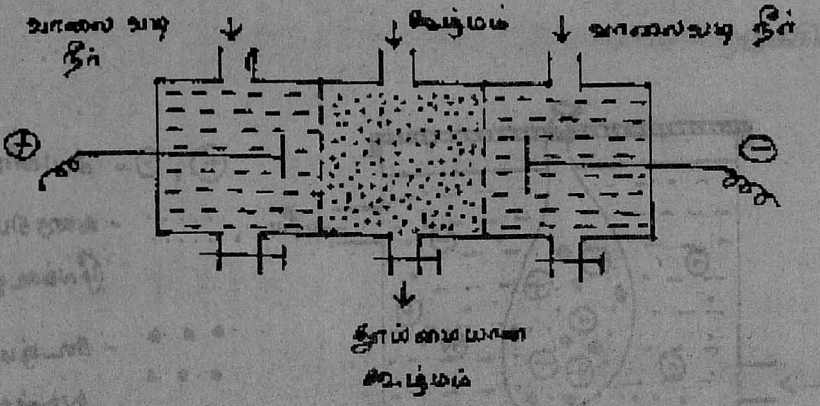
ii) கூழ்மப் பிரிப்பு முறை (Dialysis)



செலோஃபேன், செலுலோஸ் அசிட்டேட், செலுலோஸ் நைட்ரேட் ஆகிய ஒரு கூறு புகவிடும். சவ்வுத் தாள்களில் தூய்மையாக்கப்பட வேண்டிய கூழ்மம் மூட்டையாகக் கட்டப்படுகிறது. தூய்மையான நீரினுள் மூட்டையை அமிழ்த்தி வைத்தால், கூழ்மத்துகள்களைத் தவிரப் பிற மாசுகள் மூட்டையிலிருந்து வெளியேறி நீரில் கலந்து விடும். நீரைத் தொடர்ந்து மாற்றுவதன்மூலம் கூழ்மப் பிரிப்பை விரைவுபடுத்தலாம். சிவப்பு நிற $Fe(OH)_3$ கரைசாலில் உள்ள HCl அமில மாசை இவ்வாறு நீக்கலாம்.

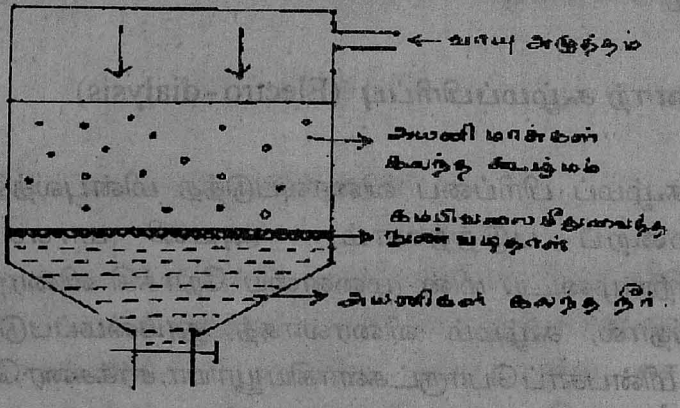
ii) மின்னாற் கூழ்மப்பிரிப்பு (Electro - dialysis)

கூழ்மப் பிரிப்பை விரைவுபடுத்த மின்புலத்தில் அதை நடைமுறைப் படுத்தலாம். அயனி மாசுகள் எதிர் மின்னேற்றமுடைய மின் முனையை நோக்கி விரைந்து இடம் பெயர்வதால், கூழ்மம் விரைவாகத் தூய்மைப்படுத்தப்படும். ஆனால் மின்பகாப் பொருட்களாகிய யூரியா, சர்க்கரை போன்றவை மாசுகளாக இருந்தால் அவற்றை மின்னாற் கூழ்மப் பிரிப்பின் மூலம் நீக்க முடியாது.



மின்கலம் இரண்டு ஒருகூறு புகவிடும். சவ்வுகளால் மூன்று பகுதிகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளது. நடுப்பகுதியில் தூய்மையாக்கப்பட வேண்டிய கூழ்மம் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. அதனிரு பக்க அறைகளிலும் தூய்மையான நீர் செலுத்தப்படுகிறது. இவ்விரு அறைகளில் மின்முனைகள் பொருத்தப்பட்டுள்ளன. மின்புலத்தில், நடு அறையிலிருக்கும் கூழ்மக் கரைசாலிலுள்ள அயனி மாசுகள், ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வை ஊடுருவி நீரில் கலக்கின்றன.

iii) நுண்வடிகட்டல் (Ultrafiltration)



சாதாரண வடிதாளில் உள்ள துளைகள் கூழ்மத்துகள் உட்புகும் அளவிற்குப் பெரியவை. வடிதாளின் மீது கொல்லாடியான் (Collodion) படிய வைக்கப்படுகிறது. அப்போது, கூழ்மத் துகள் உட்புகா வண்ணம் துளை சிறிதாகி விடும். இது நுண்வடிதாள் எனப்படும். இதன் வழியே வடிகட்டினால், பிரிகை ஊடகமும், அதில் கரைந்துள்ள மாசுகளும் வடிநீரில் பிரிந்து விடும். கூழ்மத் துகள் தாளில் நிறுத்தப்படும். இதில் மீண்டும் ஊடகத்தைச் சேர்த்தால், தூய கூழ்மம் கிடைக்கும். இச்செயலை விரைவுபடுத்த அழுத்தம் அதிகரிக்கப்படுகிறது. வெவ்வேறு அளவுகளில் துளைகளை உடைய வடிதாட்களைப் பயன்படுத்தி, வெவ்வேறு உருவளவுடைய கரைசால் துகள்களைப் பிரிக்கலாம்.

iv. மீமைய விலக்கல் (Ultra Centrifuge)

மிகவிரைவாய், அதாவது மணித்துளிக்கு 15000 முறை, சுழலும் திறனுடைய மைய விலக்குப் பொறியை, மீமைய விலக்குப் பொறி என்பர். விரைவான சுழற்சியில் கூழ்மத்துகள்கள் அடியில் படியும்; தெளிநீரில் மாசுகள் பிரிகை ஊடகத்தில் கரைந்த நிலையிலிருக்கும் தெளிநீரைப் பிரித்து நீக்கிவிட்டு, கூழ்மத்துகளுடன் மாசற்ற பிரிகை ஊடகத்தைச் சேர்த்தால், தூய்மையான கரைசல் கிடைக்கும்.

கரைசால்களின் பண்புகள்

A. பலபடித்தன்மை (Heterogenity)

கூழ்மத்தில் பிரிகை ஊடகம், பிரிகை நிலைப்பொருள் ஆகிய இரு நிலைமைகளும் பலபடித் தன்மைக்குக் காரணமாக உள்ளன.

B. படியாத் தன்மை (Non - settling)

நிலைப்புத் தன்மையுடைய கூழ்மக் கரைசால்களின் துகள்கள் வீழ்படிவாவதில்லை. 1857-ஆம் ஆண்டு ஃபாரடே

என்ற அறிவியல் வல்லுநரால் தயாரிக்கப்பட்ட தங்கக் கூழ்மம், லண்டன் அருங்காட்சியகத்தில் வீழ்படியாது நிலையாக இன்னுமுள்ளது.

C. வடிகட்டப்படுதல் (Filtrability)

சாதாரண வடிதாளில் உள்ள துளைகளைவிட கூழ்மத் துகள்கள் அளவிற் சிறியன; ஆதலின், வடிதாள் வழியே கூழ்மம் வடிகட்டப்பட மாட்டாது. நுண்துளைகளை உடைய நுண்வடிதாள் வழியே கூழ்மம் வடிகட்டப்படும்.

D. விரவும் தன்மை (Diffusibility)

மெல்லிய, ஒருகூறு புகவிடும் சவ்வுகளினூடே கூழ்மத்துகள்கள் விரவாது.

E. நிறம்

கரைப்பான் வெறுக்கும் கூழ்மங்களின் நிறம், கூழ்மத் துகளின் மீது பட்டுச் சிதறும் ஒளியின் அலைநீளத்தைச் சார்ந்தது. சிதறும் ஒளியின் அலை நீளமோ, கூழ்மத்துகளின் உருவளவையும், தன்மையையும் சார்ந்தது. சிவப்பு நிறம் காட்டும் தங்கக் கூழ்மத்துகளின் உருவளவை அதிகரித்தால் நீலநிறமாக மாறி இறுதியில் பொன்னிறத் துகளாகும். உரு அளவு மாறினால், சில்வர் கரைசாலின் நிறம் மாறுகிறது என்பதைக் கீழ்க்கண்ட ஆய்வு விவரங்களிலிருந்து அறியலாம்.

Ag கரைசாலின் நிறம்	துகளின் விட்டம்
ஆரஞ்சு - மஞ்சள்	6×10^{-5} மி.மீ.
ஆரஞ்சு - சிவப்பு	9×10^{-5} மி.மீ.
கருஞ்சிவப்பு	13×10^{-5} மி.மீ.
ஊதா	15×10^{-5} மி.மீ.

பிரதிபலிக்கப்படும் ஒளியிலும், ஊடுருவும் ஒளியிலும் கூழ்மம் வெவ்வேறு நிறம் காட்டும். பிரதிபலிக்கப்படும் ஒளியில் பால் நீலநிறமாகவும், ஊடுருவும் ஒளியில் சிவப்பு நிறமாகவும் தோன்றும்.

F. அடர்த்தி

கரைப்பானை வெறுக்கும் கரைசால்களின் அடர்த்திக்கும் கரைப்பானின் அடர்த்திக்கும் அதிக வேறுபாடு இல்லை. கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களின் அடர்த்தி, கரைப்பானின் அடர்த்தியைவிடக் கூடுதலானது. ஆவியாக்கல் மூலம் நீர்த்த கூழ்மங்களை அடர்விக்கலாம்.

G. புறப்பரப்பு இழுவிசை

கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களின் புறப்பரப்பு இழுவிசை, கரைப்பானின் பரப்பு இழுவிசையை விடக் குறைந்த மதிப்புடையது. கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்களின் பரப்பிழுவிசை கரைப்பானுடையதை ஒத்தது.

H. பாகுத்தன்மை

கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களின் பாகுத்தன்மை, கரைப்பானின் பாகுத்தன்மையைவிட அதிகம்; கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்கள், கரைப்பானை ஒத்த பாகுத்தன்மை பெற்றிருக்கும். துகள்களின் வடிவத்தைச் சார்ந்தும் பாகுத்தன்மை மாறும். உருண்டை வடிவம் கொண்ட அல்புமின், கிளைகோஜென் முதலியவை குறைந்த பாகுத்தன்மையும், இழை வடிவம் கொண்ட ஜெலாட்டின் முதலியவை அதிகப் பாகுத்தன்மையும் கொண்டவை.

I. தொகை சார்பண்புகள்

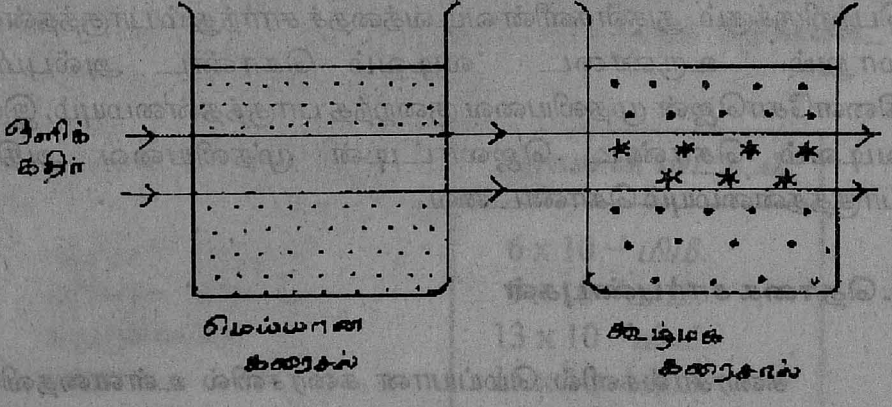
கரைசால்களில் மெய்யான கரைசலில் உள்ளதைவிடத் துகள்களின் எண்ணிக்கை குறைவு. தொகை சார்பண்புகள்

துகள்களின் எண்ணிக்கையைச் சார்ந்தவையாதலால், சவ்வூடு பரவல் அழுத்தத்தைத் தவிர, மற்ற தொகை சார் பண்புகளை அளப்பது கடினம். அவை மிகச் சிறிய மதிப்புடையவை. சவ்வூடு பரவல் அழுத்தத்தின் மதிப்பைக் கொண்டு கரைசால் துகளின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடலாம். ஸ்டார்ச்சின் சராசரி மூலக்கூறு எடை 32000 ஆகும்.

J. புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி (Adsorption)

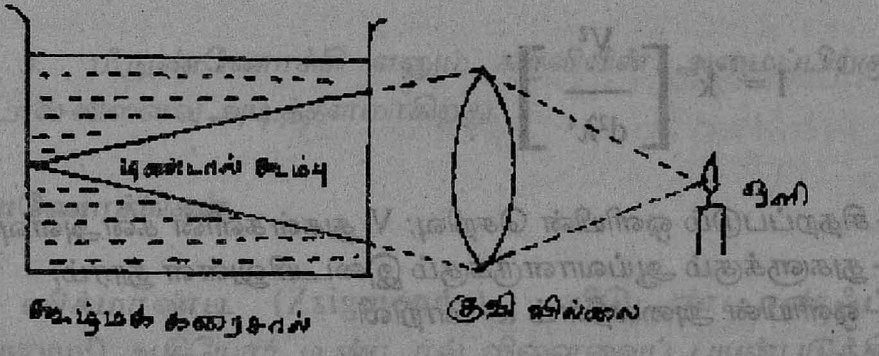
கூழ்ம நிலையிலுள்ள பிரிகை நிலைப் பொருளின் புறப்பரப்பு மிகுதியானது. கரைசலிலுள்ள அயனிகள் புறப்பரப்பின் மீது கவரப்பட்டு படிகின்றன. அதன் விளைவாகக் கரைசால் துகள்கள் மின்னேற்றமடைகின்றன. ஒத்த மின்னேற்றமுடைய துகள்கட்கிடையே நிலவும்விலக்கு விசையால் கரைசால்கள் நிலைப்படுத்தபடுகின்றன. கரைசாலில் ஒரு மின்பகு பொருளைச் சேர்த்தால், அதன் அயனிகள் துகள்களின் மின்னேற்றத்தை ஈடு செய்துவிடுவதால், அவை ஒன்றை ஒன்று அணுகி, தோய்தல் ஏற்படும். தோய்தலைத் தடுப்பதற்காகச் சேர்க்கப்படும் காப்புக் கூழ்கள், (Protective colloids) கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால் துகள் மீது மேற்படிந்து, அத்துகள்களைத் தோய்தலில் இருந்து காக்கின்றன.

K. ஒளிசார் பண்புகள் – டிண்டால்விளைவு (Tyndall Effect)



ஒரு மெய்யான கரைசலின் வழியாக ஒளிக்கதிரைச் செலுத்தும்போது, அது கரைசலை ஊடுருவிச் செல்லும் வழித்தடம் கண்ணுக்குப் புலனாவதில்லை. ஆனால் ஒரு கூழ்மத்தின் வழியே ஒளிக்கதிரைச் செலுத்தினால், ஒளி கரைசாலினுள் செல்லும் வழித்தடம் பிரகாசமான நீல ஒளியுடன் தெரியும். இது டிண்டால் விளைவு எனப்படும்.

இதன் காரணம் யாதெனில், கூழ்மத் துகள் மீதுபடும் ஒளி, எல்லாத் திசைகளிலும் சிதறடிக்கப்படுகிறது. இவ்வாறு சிதறும் ஒளியால் (Scattered light) கரைசாலினுள் செல்லும் ஒளி படு கதிரின் தளத்திற்குச் செங்குத்தான திசையில் நோக்கும்போது கண்ணுக்குப் புலனாகிறது. ஆனால், கரைசலில் உள்ள துகள்கள், கூழ்மத்துகள்களைவிட அளவிற் சிறியனவாகையால், அவற்றால் ஒளியைச் சிதறச் செய்ய இயலுவதில்லை. ஆகவே மெய்யான கரைசலில் டிண்டால் விளைவு ஏற்படுவதில்லை. மெய்யான கரைசலையும் கூழ்மக் கரைசாலையும் வேறுபடுத்த இப்பண்பைப் பயன்படுத்தலாம்.



கூழ்மத் துகள்களால் சிதறப்படும் ஒளி, கூழ்மக் கரைசலுள் கூம்பு வடிவில் காணப்படும். இதற்கு டிண்டால் கூம்பு என்று பெயர். இதை முதலில் கண்டவர் ஃபாரடே; எனினும் விரிவாய் ஆராய்ந்தவர் டிண்டால் எனப்படுபவர்.

டிண்டால் விளைவு நிகழ நிபந்தனைகள்

i. பயன்படுத்தப்படும் ஒளியின் அலைநீளத்தை விட, பிரிகை நிலைப் பொருள்துகளின் விட்டம் சிறியதாயிருக்கக் கூடாது.

ii. பிரிகை நிலைப்பொருள், பிரிகை ஊடகம் ஆகியவற்றின் ஒளி விலகல் எண்கள் அதிகம் வேறுபட வேண்டும். கரைப்பான் வெறுக்கும் கூழ்மங்களில் இந்நிபந்தனை நிறைவேற்றப்படும். புதிதாய் தயாரிக்கப்பட்ட சிலிசிக் அமிலம், அல்புமின், இரத்த சீரம் ஆகியவற்றில் பிரிகை நிலைப்பொருள், பிரிகை ஊடகம் ஆகியவற்றின் ஒளிவிலகல் எண்களுக்கிடையே அதிக வேறுபாடு இல்லாததால் இவை டிண்டால் விளைவை ஏற்படுத்துவதில்லை.

ராலே சமன்பாடு (Rayleigh equation)

துகள்களால் சிதறப்படும் ஒளியைப் பற்றியதொரு சமன்பாட்டை ராலே பெருமகனார் (Lord Rayleigh) வெளியிட்டார். அதன்படி,

$$I = k \left[\frac{V^2}{d^2\lambda^4} \right]$$

I - சிதறப்படும் ஒளியின் செறிவு; V துகள்களின் கனஅளவு;
d - துகளுக்கும் ஆய்வாளருக்கும் இடையிலுள்ள தூரம்;
λ - ஒளியின் அலைநீளம் k - மாறிலி

இச்சமன்பாட்டில் λ^4 தொகுதியில் காணப்படுவதால், சிதறும் ஒளியின் செறிவு ஒளியின் அலை நீளத்திற்கு எதிர்விகிதத்தில் உள்ளது. அதாவது, குறைந்த அலை நீளமுடைய ஒளிக்கதிரின் சிதறும் ஒளியின் செறிவு கூடுதலாக இருக்கும். ஒளிக்கதிரில் நீலநிற ஒளியின் அலைநீளம் குறைவானதால் சிதறப்படும் ஒளியில் அதன் செறிவே மிகுந்திருக்கும். ஆகவே டிண்டால் விளைவில், நீல நிறமே கண்ணுக்குப் புலனாகிறது.

எடுத்துக்காட்டுகள்

1. வளிமண்டலத்தில் மிதக்கும் வாயுமூலக் கூறுகளும், தூசித் துகள்களும் சூரிய ஒளியிலிருந்து பெறப்படும் நீலநிறக் கதிரைச் சிதற செய்வதால், விண்வெளி நீலநிறத்தோற்றம் தருகிறது.

2. திரைப்பட அரங்குகளில் அல்லது இருண்ட அறைகளில் புகும் ஒளிக்கற்றையின் வழித்தடத்தில் தூசித்துகள்களின் இயக்கத்தைக் காண முடிவது டிண்டால் விளைவினால்தான்.

பயன்பாடுகள்

1. கூழ்மங்களின் பலபடித் தன்மையை டிண்டால் விளைவு நிறுவுகிறது. எனவே ஒரு கரைசல் கூழ்ம நிலையிலுள்ளதா இல்லையா எனக் கண்டறிய டிண்டால் விளைவைப் பயன்படுத்தலாம்.

2. சிதறப்படும் ஒளியின் செறிவிலிருந்து, கூழ்மத் துகளின் உரு அளவைக் கணக்கிடலாம்.

3. மீநுண்ணோக்கி எனும் கருவியின் அமைப்பிற்கு டிண்டால் விளைவு அடித்தளமாகிறது.

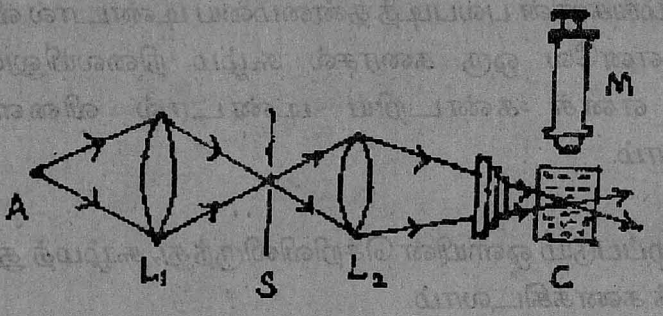
மீநுண்ணோக்கிகள்

ஸிக்மாண்டி (Zsigmondy), ஸீடென்டாண்ஃப் (Scidentonpf) ஆகியோர் டிண்டால் விளைவைப் பயன்படுத்தி மீநுண்ணோக்கியை வடிவமைத்தனர். மீநுண்ணோக்கியில் நோக்கப்படும் பொருள் மீது அடிப்புறமிருந்து ஒளிபடுகிறது. இதன் மூலம் கூழ்மத்துகளால் சிதறப்படும் ஒளியைப் பார்க்க முடியும்.

மீநுண்ணோக்கிகளில் மூவகை உண்டு.

சிறுபுழை மீநுண்ணோக்கி (Slit ultramicroscope)

இதில், மின்பிறை விளக்கிலிருந்து வெளிப்படும் ஒளி சிறுபுழை வழியே புகுந்து, குவி வில்லைகள் மூலமாக ஒரு கலத்திலுள்ள கூழ்மக் கரைசால் மீதுபடுகிறது. துகள்கள் மிகச் சிறியனவாயிருப்பதால் அவை கண்ணுக்குப் புலனாவதில்லை. ஆனால், அவற்றால் சிதறப்படும் ஒளிமூலம் அவற்றின் இருப்பிடம் புலனாகின்றது. அவ்வாறு தெரியும் ஒவ்வொரு துகளும் கருந்திரையின் பின்னணியில் ஒளிரும் சிறு ஒளித் தகடுகள் போல் தோன்றும். மெய்யான கரைசலை இவ்வாறு நுண்ணோக்கி மூலம் பார்த்தால் இருட்டாக இருக்கும்.



A - மின்பிறை விளக்கு; L_1, L_2 - குவி வில்லைகள்; S - சிறுபுழை; C - கூழ்மக் கரைசால்; M - நுண்ணோக்கி

பயன்கள்

1. கூழ்மக் கரைசால், மெய்க் கரைசல் ஆகியவற்றை இனங்காண உதவும்.

2. துல்லியமான அளவுகோல் பொருத்தப்பட்ட நுண்ணோக்கி மூலம் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு கரைசாலில் சிதறியுள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கையைக் கணக்கிட முடியும்.

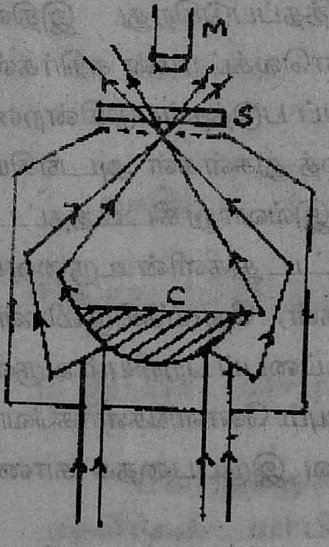
3. கூழ்மத்துகளின் விட்டத்தையும் கணக்கிட உதவும்.

4. பிரௌனியன் இயக்கத்தைக் கண்டறிய உதவும்.

மூழ்குநிலை மீநுண்ணோக்கி (Immersion ultramicroscope)

இந்த மீநுண்ணோக்கியிலும் செங்கோணத்தில் ஒளி செலுத்தப்படுகிறது. ஆனால் ஒளி செலுத்தும் குவி வில்லையும் நுண்ணோக்கியின் குவி வில்லையும் மிக நெருக்கமாக வைக்கப்பட்டுள்ளன. ஆய்வுக்கு உரிய கரைசல் சிறு துளிகளாக இரு வில்லைகளுக்கும் நடுவே வைக்கப்படுவதால், ஒளியின் செறிவும் கருவியின் கூறுபடுத்தும் திறனும் அதிகரிக்கின்றன. இதன் மூலம் அடர் வண்ணமுடைய மற்றும் நிறமற்ற கூழ்மக் கரைசால்கள் ஆராயப்படுகின்றன.

கார்டியாட் மீநுண்ணோக்கி (Cardiod ultramicroscope)



இதில் கார்டியாட் குவிமுக வில்லை ஒளிக்கதிர்களை ஒருமுகப்படுத்தப் பயன்படுத்தப் படுகிறது. மேலும், ஒளிதரு மூலமும் நுண்ணோக்கியும் பொது ஊடகச்சுடையன.

ஒளியின் இணைக் கதிர்கள் சிறு புழைகள் வழியாக கார்டியாட் குவிமுக வில்லை (C) மீது செலுத்தப்படுகின்றன. இதிலிருந்து பிரதிபலிக்கப்படும் ஒளிக் கதிர்கள் ஒரு முனையை நோக்கிக் குவிகின்றன. அந்த முனையில் ஆய்வுக்குரிய பொருள் வைக்கப்

பட்டுள்ளது.அதிகச் செறிவுடன் ஒளி, கரைசலில் படுவதை நுண்ணோக்கி (m) மூலம் காணலாம். இந்தக் கருவியின் பகுக்கும் திறன் பிற நுண்ணோக்கிகளை விட அதிகமானது.

மீநுண்ணோக்கியின் வரையறைகள்

தங்க, வெள்ளிக் கூழ்மத் துகள்களைப் போன்ற சிறு துகள்களை ஆய்வு செய்ய மீநுண்ணோக்கி உகந்தது. சற்றுப் பெரிய துகள்களை உடைய As_2S_3 , $Fe(OH)_3$போன்ற கூழ்மங்களுக்குத் துல்லியமான முடிவுகள் கிட்டவில்லை. பேரளவு துகள்களை இதன் மூலம் ஆராய முடியாது.

எலெக்ட்ரான் நுண்ணோக்கி

மீநுண்ணோக்கியில் உண்மையான துகள்களைப் பார்க்க முடியாது. அதிலிருந்து சிதறும் ஒளியை மட்டுமே காணலாம். ஆகவே துகளின் உருவமைப்பு எவ்வாறுள்ளதென அறிய முடியாது. தற்காலத்தில் கூழ்மத் துகள்கள் பற்றிய தெளிவான ஆய்விற்கு எலெக்ட்ரான் நுண்ணோக்கி பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதில் மின்புலம் மற்றும் காந்தப் புலம் மூலம் எலெக்ட்ரான் கதிர்கள் ஒரு புகைப்படத் தட்டின் மீது குவிமையப் படுத்தப்படுகின்றன. குவிமையப்படுத்தப்பட்ட கதிர்கள் கூழ்மத் துகள்கள் அடங்கிய படலத்தின் வழியே செலுத்தப்படுகின்றன. இவ்வாறு கிட்டத்தட்ட 10000 மடங்கு உருப்பெருக்கம் செய்யப்பட்ட துகளின் உருவைக் காண இயலும். இதன் மூலம் நிறமிகள், நோய்க்கிருமிகள், நுண்ணுயிரிகள், ஆகியவற்றின் வடிவமைப்பைப் பற்றியும் உருவ அளவைப் பற்றியும் தெரிந்து கொள்ள முடியும். கோளங்களாகவோ இழைகளாகவோ தகடுகளாகவோ இவை இருப்பதைக் காண முடியும்.

மீநுண்ணோக்கியைப் பயன்படுத்தித் துகள்களின் ஆரத்தைக் கணக்கிடல்

தெரிந்த கன அளவு கொண்ட, மிகவும் நீர்த்த கரைசாலி லுள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கை மீநுண்ணோக்கி மூலம் அறியப்படுகிறது. அதனினின்றும் ஒரு லிட்டர் கரைசாலில் இருக்கக்கூடிய துகள்களின் எண்ணிக்கை கணக்கிடப்படுகிறது. கி/லிட்டர் அலகில் கரைசாலின் செறிவு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. ஒரு துகளின் சாராசரி நிறை M பின்வருமாறு கணக்கிடப்படுகிறது.

$$\text{ஒரு துகளின் சராசரி நிறை } M = \frac{\text{கி/லிட்டர் அலகில் கரைசாலின் செறிவு}}{\text{ஒரு லிட்டரில் உள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கை}}$$

கரைசாலின் அடர்த்தி D எனில், துகளின் கன அளவு $V = \frac{M}{D}$.

துகள் கோள வடிவுடையதாக இருந்தால் அதன் கன அளவு

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (r\text{-துகளின் ஆரம்})$$

அதாவது $\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{M}{D}$.

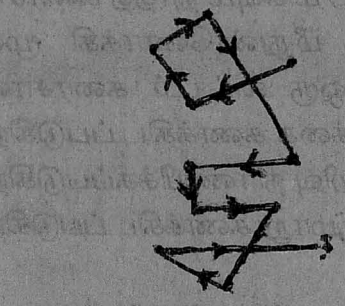
ஆகவே $r^3 = \frac{3M}{4\pi D}$

இத்தொடர்பிலிருந்து துகளின் ஆரத்தைக் கணக்கிடலாம்.

L. இயக்கப் பண்புகள்–பிரௌனியன் சலனம்

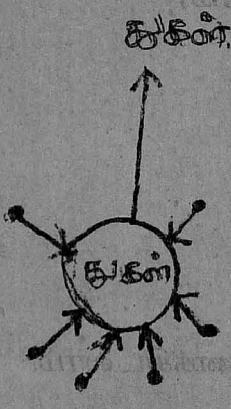
மகரந்தத் துகள்களின் ஒழுங்கற்ற, விரைவான இயக்கத்தை முதலில்கண்டவர் பிரௌன் ஆவார். மீநுண்ணோக்கி வழியாகப் பார்க்கையில், கூழ்மத் துகள்கள் அங்குமிங்கும் அலைந்து கொண்டிருக்கும் செயலைக் காணலாம். பிரிகை ஊடகத்தில்

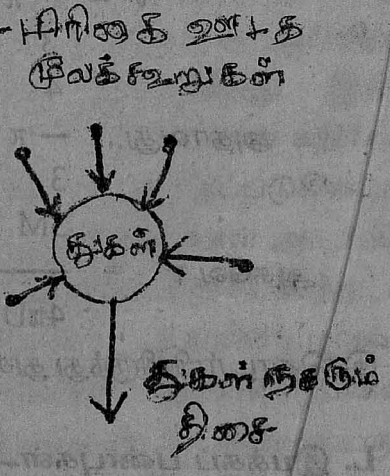
கூழ்மத் துகள்களின் தொடர்ச்சியான, விரைவான, ஒழுங்கற்ற இயக்கம் பிரௌனியன் இயக்கம் அல்லது சலனம் எனப்படும்.



பிரௌனியன் இயக்கம்

காரணம்: ஒவ்வொரு கூழ்மத் துகளையும் பல பிரிகை ஊடக மூலக் கூறுகள் சூழ்ந்து இருக்கின்றன. எல்லாத் திசைகளிலும் பிரிகை ஊடக மூலக் கூறுகள் கூழ்மத் துகளைத் தாக்கி மோதும். எல்லா மோதல்களும் சமச்சீராக இல்லாததால், எத்திசையில் மோதல் அதிகமுள்ளதோ அதன் வழியே துகள்கள் இடம் பெயர்கின்றன. எனவே பிரௌனியன் சலனம் என்பது பிரிகை ஊடக மூலக்கூறுகளின் சமச்சீரற்ற மோதல்களால், கூழ்மத்துகள் இடம் பெயரும் செயல் என்றும் கூறலாம்.





துகள்களின் இயக்கத்தை பாதிப்பன

1. துகளின் உருஅளவு

சிறிய துகள்கள் அதிகமான, வேகமான இயக்கத்தில் ஈடுபடும். சற்றுப் பெரிய துகள்கள் மீதான மோதல்கள் ஓரளவிற்கு

ஒன்றையொன்று ஈடுசெய்யும். எனவே இயக்கம் மெதுவாய் நிகழும். தொங்கல் அமைப்புகளில் பிரௌனியன் இயக்கம் காணப்படாததற்கு அதுவே காரணமாகும்.

2. வெப்பநிலை

வெப்பநிலை அதிகரித்தால் சலனத்தின் வேகம் அதிகரிக்கும்.

3. பாகுத்தன்மை

பிரிகை ஊடகத்தின் பாகுத்தன்மை குறைவாக இருந்தால், இயக்கத்தின், வேகம் அதிகமாக இருக்கும்.

4. எத்தனை காலம் ஆயினும், பிரௌனிய இயக்கம் நில்லாது, வேகம், குறையாது, தடங்கலின்றி நடைபெற்றவாறிருக்கும்.

பயன்கள்

1. வாயுக்களின் இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கைக்கு நிரூபணமாகும்.

2. புவி ஈர்ப்பினால் கூழ்மத் துகள்கள் படியாமல் இருக்க பிரௌனியன் சலனமே காரணமாகும். அதாவது, கூழ்மத்தின் நிலைப்புத் தன்மைக்கு இதுவே காரணம்.

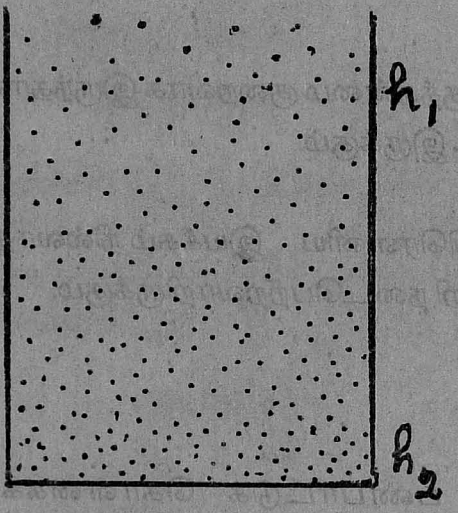
3. கூழ்மத் துகள்கள் அளவிற் பெரிதாகி மூப்படைதலுக்கு (ageing) பிரௌனியன் இயக்கமே காரணமாகும்.

4. அவோகாட்ரோ எண்ணைக் கணக்கிட உதவும்.

அவோகாட்ரோ எண்ணைக் கணக்கிடல்

ஒரு மோலிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை அவோகாட்ரோ எண் எனப்படும்.

கூழ்மத் துகள்களின் ஒழுங்கற்ற விரைவான இயக்கம் வாயு மூலக்கூறுகளின் இயக்கத்தை ஒத்திருக்கிறது. எனவே வாயு மூலக்கூறுகளுக்காக ஆக்கப்படும் ஒரு சமன்பாட்டை தக்க திருத்தங்களுடன் கூழ்மத் துகள்களுக்குப் பயன்படுத்தலாம்.



சீரான குறுக்கு வெட்டுப் பரப்பு கொண்ட உயரமான உருளையில் வாயு எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. புவிஈர்ப்பு விசையினால் உருளையின் கீழ்மட்டத்தில் அதிக வாயு மூலக்கூறுகளும் மேல் மட்டத்தில் குறைவான வாயு மூலக்கூறுகளும் காணப்படும். h_1, h_2 என்ற இரு வேறு மட்டங்களில் வாயு மூலக்கூறுகளின் நிலையாற்றலும் வெவ்வேறாக இருக்கும். வாயு மூலக்கூறின் நிறை m, புவி ஈர்ப்பு விசை g, ஆகியவை ஒரு மோல் வாயுவின் நிலையாற்றல் Eயுடன் கீழ்க்கண்டவாறு தொடர்புடையவை.

$$E = N\,mg\,(h_2 - h_1).$$

N - அவோகாட்ரோ எண்

போல்ட்ஸ்மன் சமன்பாட்டின்படி h_2, h_1 ஆகிய மட்டங்களில் உள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை n_2, n_1 ஆகியவை ஆற்றல் Eயுடன் தொடர்புடையன.

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-E/RT}$$

E யின் மதிப்பைப் பிரதியிட்டால்,

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-N\,mg\,(h_2 - h_1)\,/\,RT}$$

இதனை இயற்கை மடக்கையாக மாற்றி, குறி திருப்பினால்,

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{N\,mg\,(h_2 - h_1)}{RT}$$

இதுவே வாயுக்களுக்கான சமன்பாடு. கூழ்மத் துகள்களின் மிதப்புத் தன்மையைக் கணக்கில் கொண்டு, சமன்பாட்டில் $\frac{d - d'}{d}$ என்ற விகிதம் சேர்க்கப்படுகிறது. இதில் d என்பது துகளின் அடர்த்தி; d' என்பது பிரிகை ஊடகத்தின் அடர்த்தி.

கூழ்மத்துகள்களுக்கான திருத்தப்பட்ட சமன்பாடு

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{N\,mg\,(h_2 - h_1)}{RT}\left(\frac{d - d'}{d}\right)$$

அல்லது $\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{m}{d}\,\frac{Ng\,(h_2 - h_1)\,(d - d')}{RT}$

ஆனால், $\frac{m}{d} = V$

ஆகவே, $\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{VNg\,(h_2 - h_1)\,(d - d')}{RT}$

அல்லது, $N = \frac{RT \ln n_1 / n_2}{Vg\,(h_2 - h_1)\,(d - d')}$

துகள்கள் கோள வடிவுடையனவாக இருந்தால், $V = \frac{4}{3} \pi r^3$

அப்போது, $N = \frac{RT \ln n_1 / n_2}{\frac{4}{3} \pi r^3 . g . (h_2 - h_1)\,(d - d')}$

இச்சமன்பாட்டிலிருந்து அவோகாட்ரோ எண்ணைக் கணக்கிடலாம்.

செய்முறை

பைக்னோமீட்டர்களைப் பயன்படுத்தி, துகளின் அடர்த்தியும் (d) பிரிகை ஊடகத்தின் அடர்த்தியும் (d') கணக்கிடப்படுகின்றன. மீநுண்ணோக்கி வழியாகத் துகள்களை எண்ணுவதன் மூலம் n_1 / n_2 அறியப்படும். ஸ்டோக் விதியைப் பயன்படுத்தி ஆரம் r கணக்கிடப்படும்.

பெர்ரின் என்பவர் மஞ்சள் நிற கோந்துப் பிசினை மேற்கண்டவாறு ஆராய்ந்து அவோகாட்ரோ எண்ணின் மதிப்பு $5.5 - 8.5 \times 10^{23}$ என நிர்ணயித்தார். எனினும் ஏற்கப்பட்ட மதிப்பு 6.023×10^{23} ஆகும்.

M. மின்சார் பண்புகள்

துகள்களின் மின்னேற்றம்

பெரும்பாலும் கூழ்மத் துகள்கள் நேர் அல்லது எதிர் மின்னேற்றம் கொண்டிருக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, As_2S_3 சால் எதிர் மின்குறியுடையது. $Fe(OH)_3$ சால் நேர்மின் குறியுடையது.

இதற்குக் காரணங்களாவன

a. தானாகப் பிரிகையடைதல்

$C_n H_{2n+1} COO^- Na^+$ என்னும் வாய்பாடுடைய சோப்பு மூலக்கூறுகள் கூழ்மக் கரைசலில் பிரிகையடைந்து அயனிகளாகின்றன. எதிர்மின் அயனியில் உள்ள ஹைட்ரோகார்பன் பகுதிகள் ஒன்றையொன்று கவர்ந்து ஈர்ப்பதால் எதிர்மின் அயனிகள் கூழ்மத் துகளின் உருவளவுடைய ஒரு கூட்டமைப்பை ஏற்படுத்துகின்றன. இத்தகைய கூழ்மத்துகள் எதிர்மின்னேற்றம் பெற்றிருக்கும். மின்னேற்றம் பெற்ற மின்பகாக் கூழ்மங்களுக்கு இவ்விளக்கம் பொருந்தாது.

புரதத் துகள்களில் அமில வினைபடு தொகுதியும் கார வினைபடு தொகுதியும் உள்ளன. இது அமில முன்னிலையில் நேர்மின் தன்மையும் கார முன்னிலையில் எதிர்மின் தன்மையும் பெறுகின்றது.

காரணம்

$H_2N—X—COOH$ எனக் குறிப்பிடப்படும் புரத மூலக் கூறு அமிலத்துடன் வினைபுரியும்போது H^+ ஏற்பியாகிறது.

$$NH_2 - X - COOH + HCl \rightarrow H_3^{(+)}N - X - COOH + Cl^-$$

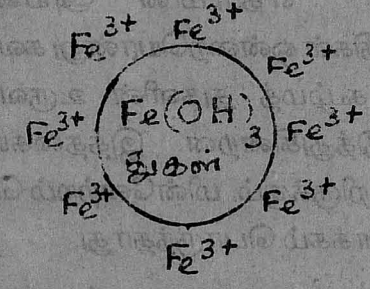
காரத்தை நடுநிலைப்படுத்த H^+ வழங்குகிறது.

$$NH_2 - X - COOH + OH^- \rightarrow NH_2 - X - COO^{(-)} + H_2O$$

b. மேற்பரப்பில் கவரப்படும் அயனிகள்

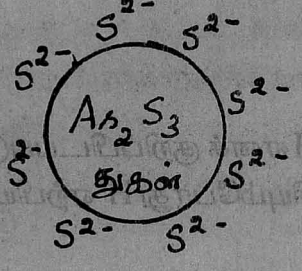
பிரிகை ஊடகத்தில் உள்ள சில அயனிகளைக் கூழ்மத்துகள்கள் தமக்கு ஏற்றாற்போல் தேர்ந்தெடுத்துக் கவரும், அவை துகளின் மேற்பரப்பில் தங்கி அதனை மின்னேற்றமடையச் செய்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக (i) பெரிக் ஹைட்ராக்ஸைடு கூழ்மத்துகள் மீது, அதற்குப் பொதுவான Fe^{3+} அயனி கவரப்படும்.

$$Fe(OH)_3 + Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)_3 \ / \ Fe^{3+}$$

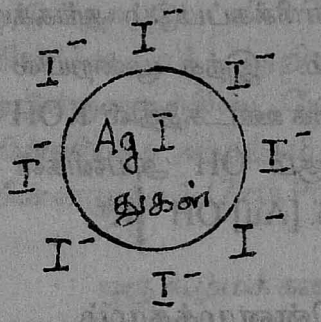


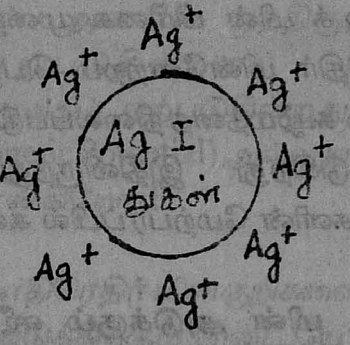
(ii) ஆர்சீனியஸ் சல்பைடு கரைசால் துகள்கள் மீது அதற்குப் பொதுவான S^{2-} அயனி கவரப்படும்.

$$As_2S_3 + S^{2-} \rightarrow As_2S_3 \ / \ S^{2-}$$



(iii) மேலும், பிரிகை ஊடகத்தில் மிகுதியாக இருக்கும் அயனியே கூழ்மத்தில் கவரப்படும். மிகுதியான பொட்டாசியம் அயோடைடு கரைசலினுள் சில்வர் நைட்ரேட்டைச் சேர்த்தால் எதிர் மின்னேற்றமுடைய AgI கூழ்மத் துகள்கள் கிடைக்கும். பிரிகை ஊடகத்தில் மிகுதியாக இருக்கும் I^- அயனிகள் ஈர்க்கப்படுவதால் $[AgI]\ I^-|K^+$ என்ற கூழ்மத் துகள் உண்டாகும். மாறாக, சில்வர் நைட்ரேட் கரைசலினுள், KI கரைசலைச் சேர்த்தால், விளை பொருளான AgI மீது Ag^+ அயனிகள் ஈர்க்கப்படும். அதனால் $[AgI)\ Ag^+|No_3^-$ என்ற நேர் மின்னேற்றம் பெறும். சில்வர் நைட்ரேட்டையும் பொட்டாசியம் அயோடைடையும் சம அளவில் சேர்த்தால் AgI வீழ்படிவாகுமேயன்றி கரைசலாகாது.





(iv) ஸ்டானிக் ஆக்ஸைடு கூழ்மத் துகள்களில் ஏற்படும் மின்னேற்றம், அதன் தயாரிப்பின் போது பயன்படுத்தப்படும் கூழ்மமாக்கியின் தன்மையைச் சார்ந்து அமைகிறது. புதிதாக வீழ்படிவாக்கப்பட்ட SnO_2 உடன் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைக் கூழ்மமாக்கியாகச் சேர்த்தால், அப்போது கிடைக்கும் கூழ்மத் துகள்கள் நேர் மின்சுமை ஏற்றிருக்கும். ஆனால் KOH கூழ்மமாக்கியாகப் பயன்படுத்தப்பட்டால், கிடைக்கும் கூழ்மத் துகள்கள் எதிர்மின் சுமை ஏற்றிருக்கும். இதற்குக் காரணம்

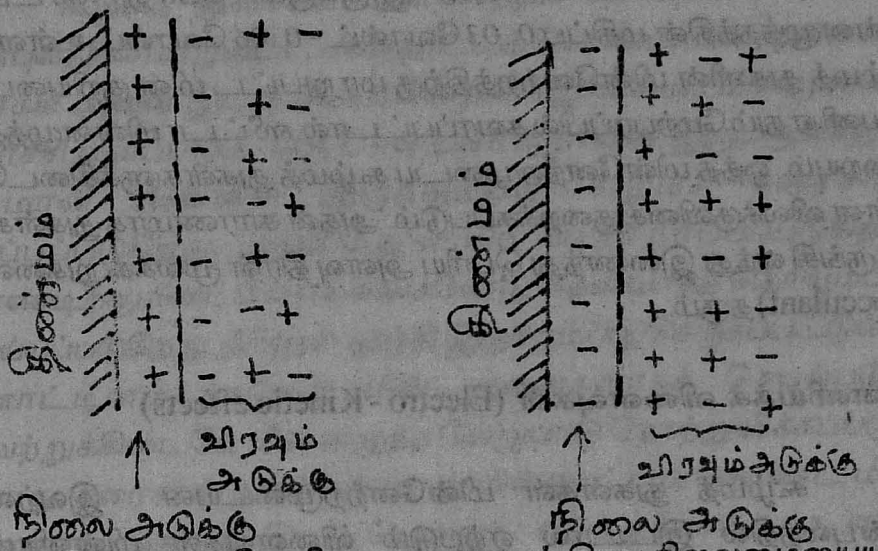
கூழ்மமாக்கிகள் ஸ்டானிக் ஆக்சைடுடன் சிறிதளவு வினையில் ஈடுபட்டு விளைவிக்கும் விளை பொருட்களாகும். HCl சிறிதளவு SnO_2 உடன் வினை புரிந்தால் $SnCl_4$ கிடைக்கும். அது அயனியாகும் போது கிடைக்கும் Sn^{4+} [illegible] அயனிகள் கூழ்மத் துகள் மீது விருப்புடன் ஊன்றி, துகளுக்கு நேர் மின்னூட்டம் அளிக்கும். $[SnO_2]\ Sn^{4+}\ |4Cl^-$

மாறாக, கூழ்மமாக்கியாக KOH செயல்படும் போது, சிறிதளவு SnO_2 வினைபுரிந்து K_2SnO_3 என்ற சேர்மத்தைத் தரும். இச்சேர்மம் அயனியாகும் போது ஏற்படும் SnO_3^{2-} அயனிகள் கூழ்மத் துகள் மீது ஊன்றி, துகளுக்கு எதிர் மின்னூட்டமளிக்கும். $[SnO_2]\ SnO_3^{2-}\ |2K^+$.

(v) பிரெடிக் மின் பிரிகை முறையில் தயாரிக்கப்படும் தங்கக் கூழ்மம் எதிர் மின்னேற்றம் பெற்றிருக்கும். இந்த முறையில் தயாராகும் கூழ்மத்தை நிலைப்படுத்த, பிரிகை ஊடகத்தில் KOH சேர்க்கப்படுகிறது. இதிலிருந்து கிடைக்கும் OH^- அயனிகள் கூழ்மத் துகளின் மேற்பரப்பில் கவரப்படும். $[Au]\ OH^-\ |K^+$

இரட்டை மின் அடுக்கும் ஸீட்டா மின்னழுத்தமும் (Electrical double layer and Zeta Potential)

கூழ்மங்களின் மின்னியக்கப் பண்புகளை அதில் தோன்றும் இரட்டை மின் அடுக்கு மூலம் விளக்க முடியும். கூழ்மக் கரைசலில், திண்ம நிலைமைக்கும் திரவ நிலைமைக்கும் இடை முகப்பில் நேரெதிர் மின்னேற்றங்களை உடைய மின் ஈரடுக்கு உருவாகிறது என்ற கருத்தை ஹெம்ஹோல்ட்ஸ் (Helmholtz) என்ற விஞ்ஞானி வெளியிட்டார். திரவத்திலுள்ள சில அயனிகள் திண்மப்பரப்பில் நன்கு பதிந்து ஒரு நிலையடுக்கை (fixed layer) ஏற்படுத்துகின்றன; மற்ற அயனிகள் திரவத்தில் நகர்ந்து விரவும் அடுக்காகின்றன. (diffuse layer).



இவை இணைந்து திட நிலைமையையும் திரவ நிலைமையையும் பிரிக்கும் வரம்பில் மின் ஈரடுக்கை ஏற்படுத்துகின்றன. இரு அடுக்குகளும் மின்னேற்றத்தின் அளவில் ஒத்திருந்தாலும், மின்னேற்றக் குறியில் மாறுபடுகின்றன. இவ்விரு அடுக்குகளுக்கிடையே மின்னழுத்தம் ஏற்படுகின்றது. இதை மின்னியக்க அழுத்தம் (electro Kinetic Potential) அல்லது ஸீட்டா மின்னழுத்தம் (Zeta Potential) என்கிறோம்.

ஒரு கூழ்மக் கரைசாலில், எதிரெதிர் மின்குறிகளை உடைய அடுக்கிற்கும், நகர்ந்து விரவும் அடுக்கிற்கும் இடையே ஏற்படும் மின்னழுத்த வேறுபாடு மின்னியக்க அல்லது ஸீட்டா மின்னழுத்தமாகும். மின் ஈரடுக்கை ஓர் எளிய மின் விசையேற்றியாகக் கருதுவோமேயானால், ஸீட்டா மின்னழுத்தத்திற்கான உருக்கோவை

$$Z = 4\pi\eta U/D \text{ ஆகும்.}$$

η - பிரிகை ஊடகத்தின் பாகுத்தன்மை

D - பிரிகை ஊடகத்தின் மின்பகாப் பொருள் மாறிலி

μ - கூழ்மத் துகளின் நகர் வேகம் - ஒரு நொடியில், ஒரு வோல்ட்/செமீ. மின்னழுத்த வேறுபாட்டிற்கிடையே கூழ்மத் துகள் கடக்கும் தூரமாகும்.

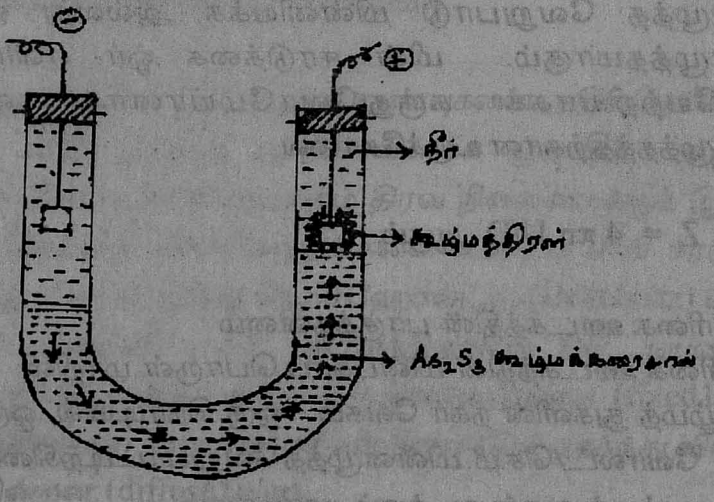
நீர்பிரிகை ஊடகமாக இருக்கும் போது ஸீட்டா மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு 0 .03 வோல்ட் - 0 .06 வோல்ட் உள்ளது. கூழ்மத் துகளின் மின்னேற்றத்திற்கு மாறுபட்ட மின் குறியுடைய அயனி ஏதும் மேற்பரப்பில் கவரப்பட்டால், ஸீட்டா மின்னழுத்தம் குறையும். ஒத்த மின்னேற்றமுடைய கூழ்மத் துகள்களுக்கிடையே உள்ள விலக்குவிசை குறைக்கப்படும். அதன் காரணமாக துகள்கள் நெருங்கி வந்து இணைந்து பெரிய அளவு திரள் மூலக்கூறுகளைத் (flocculant) தரும்.

மின்னியக்க விளைவுகள் (Electro - Kinetic effects)

கூழ்மத் துகள்கள் மின்னேற்றமுடையன. இவற்றை மின்புலத்தில் இட்டால் ஏற்படும் விளைவுகள் மின்னியக்க விளைவுகள் எனப்படும். அவையாவன:

i) மின்முனைக் கவர்ச்சி (electrophoresis or Cataphoresis)
ii) மின் வழி ஊடு பரவுதல் (Electro - osmosis).
iii) பாய்வு மின்னழுத்தம் (Streaming Potential)
iv) படிதல் மின்னழுத்தம் (அல்லது) டான் விளைவு (Sedimentation Potential or Dorn effect).

மின்முனைக் கவர்ச்சி



கூழ்மத் துகள்கள் மின்னேற்றம் உடையன. எனவே, மின்புலத்தில் மாறுபட்ட மின்னூட்டம் கொண்ட மின் முனையை நோக்கி அவை இடம் பெயர்கின்றன. இச்செயல் மின்முனைக் கவர்ச்சி எனப்படும். ஒரு U - வடிவக் குழாயின் இருமருங்கிலும் சமமான அளவில் இருக்கும்படி கூழ்மக் கரைசால் நிரப்பப்படுகிறது. அதன் மீது வாலை வடிநீர் நிரப்பப்படுகிறது. இரண்டிற்குமிடையே எல்லைக்கோடு தெளிவாகத் தெரியும்படி செய்யப்படுகிறது. நீரினுள் மூழ்கி இருக்கும்படி செருகப்பட்டுள்ள பிளாட்டினம் தகடுகள் மின் முனைகளாகச் செயல்படும். இவற்றுக்கிடையே மின்னழுத்த வேறுபாடு தோற்றுவிக்கப்படும் போது, கரைசால் துகள்கள் மாறு மின்னூட்டம் கொண்ட மின் முனையை நோக்கி இடம் பெயரும். எடுத்துக்காட்டாக, எதிர் மின்னூட்டம் கொண்ட As_2S_3 கரைசாலில் மின்சாரத்தைச் செலுத்தினால், அவை நேர்மின் முனையை நோக்கி நகரும். துகள்கள் நகரும் திக்கில், நீருக்கும் கரைசாலுக்கும் இடைப்பட்ட வரம்பு மட்டம் உயரும். மின் முனையை அடையும் துகள்கள் மின்னிறக்கமடைந்து திரளாகப் படியும்.

பயன்கள்

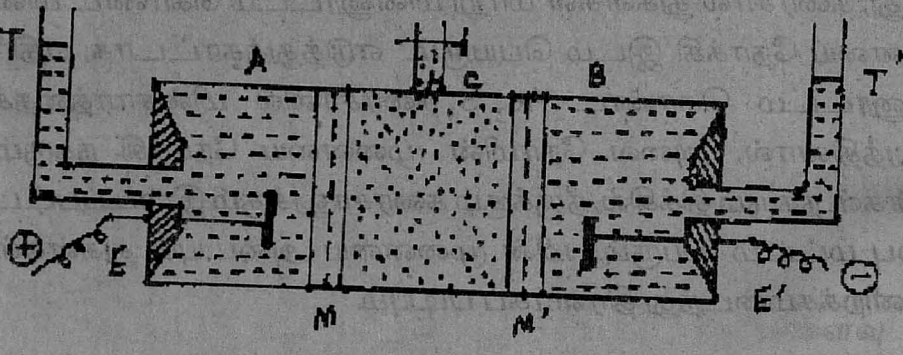
1. நீருக்கும் கரைசாலுக்கும் இடையிலுள்ள வரம்பு எந்த மின் முனையை நோக்கி உயர்கிறதோ, அந்தத் திக்கிலேயே துகள்களின் இடப்பெயர்ச்சி நிகழ்கிறதென்று அறிகிறோம். எனவே துகள்கள் எந்த மின் முனையை நோக்கி நகர்கின்றன என்பதைக் கண்காணிப்பதன் மூலம், அத்துகள்கள் மீதுள்ள மின்னேற்றம் யாதென அறியலாம். உலோக ஹைட்ராக்ஸைடுகள் நேர் மின் சுமையும்; உலோகங்கள் மற்றும் கரிமக் கூழ்மங்கள் எதிர்மின் சுமையையும் உடையன.

2. மின் புலத்தில் கூழ்மத் துகள்கள் நகரும் வேகத்தை அளக்கலாம். மின்கவர் நகர் வேகம் (electrophoretic mobility) என்பது ஒரு விநாடியில், 1 வோல்ட்/செ.மீ மின்னழுத்தச் சரிவினால் துகள்கள்

ஒரு குறிப்பிட்ட மின் முனையை நோக்கிப் பயணிக்கும் தூரம் எனலாம். வரம்பின் மட்டம் உயர்வதை அளப்பதன் மூலம் மின்கவர் நகர் வேகத்தை அளப்பது சாத்தியமாகும்.

3. வெவ்வேறு துகள்கள் வெவ்வேறு நகர்வேகமுடையன. எனவே கூழ்மக் கலவையிலிருந்து அவற்றைப் பிரிப்பதற்கு மின்முனைக் கவர்ச்சியைப் பயன்படுத்தலாம்.

ii) மின் வழி சவ்வூடு பரவுதல்



கூழ்மத் துகள்களில் உள்ள மின்னேற்றக் குறியை அறிய உதவும் மற்றுமொரு முறை இதுவாகும். மின்புலத்தில், தம்மைக் கவரும் மின் முனையை நோக்கித் துகள்கள் இடம் பெயரும். ஆனால், அவற்றின் இயக்கம் தடை செய்யப்பட்டால், மின்புலத்தில் அவை நகர வேண்டிய திக்கிற்கு எதிர்த் திக்கில் பிரிகை ஊடகம் நகரும். இச்செயல் மின்வழி ஊடுபரவல் எனப்படும்.

M, M' என்ற ஒருகூறு புகவிடும் சவ்வுகளால் A, C, B என்ற மூன்று அறைகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ள மின்கலத்தில் நடுஅறையில் (C) கூழ்மக் கரைசால் நிரப்பப்பட்டுள்ளது மற்றையிரு பகுதிகளிலும் (A,B) பிரிகை ஊடகம் நிரப்பப்பட்டுள்ளது. நீர்க் கரைசால்களில் இது நீராகும்.

இவ்வறைகளில் நீர்மட்டத்தை அளக்க,T, T' என்ற குழாய்களும் என்ற E, E' மின்முனைகளும் செருகப்பட்டுள்ளன. மின்னழுத்த வேறுபாடு தோற்றுவிக்கப்படும் போது, கூழ்மத்துகள்கள் மின்முனையை நோக்கி நகர்வதை ஒருகூறு புகவிடும் சவ்வுகள் தடுக்கும். ஆனால், சவ்வின் வழியே ஊடு பரவி நீர் நகரும். நீர் எந்த அறையினுள் புகுகிறதோ அதில் செருகப்பட்டுள்ள அளவுக் குழாயில் நீர்மட்டம் உயரும். கூழ்மத்துகள் நேர்மின்னூட்டம் உடையதாயின், ஊடகம் நேர்மின் முனையை நோக்கியும், எதிர் மின்னூட்டம் உடையதாயின் எதிர் மின்முனையை நோக்கியும் நகரும்.

பயன்கள்

1. தூய கூழ்மக் கரைசால் தயாரிக்க உதவும்.

2. தூள் நிலக்கரி (peat), களிமண் ஆகியவற்றிலிருந்து நீரை நீக்க உதவும்.

3. சாயப் பசைகளை உலர்த்த உதவும்.

4. தோல் பதனிடுதலிலும் பயன்படும்.

iii) பாய்வு மின்னழுத்தம்

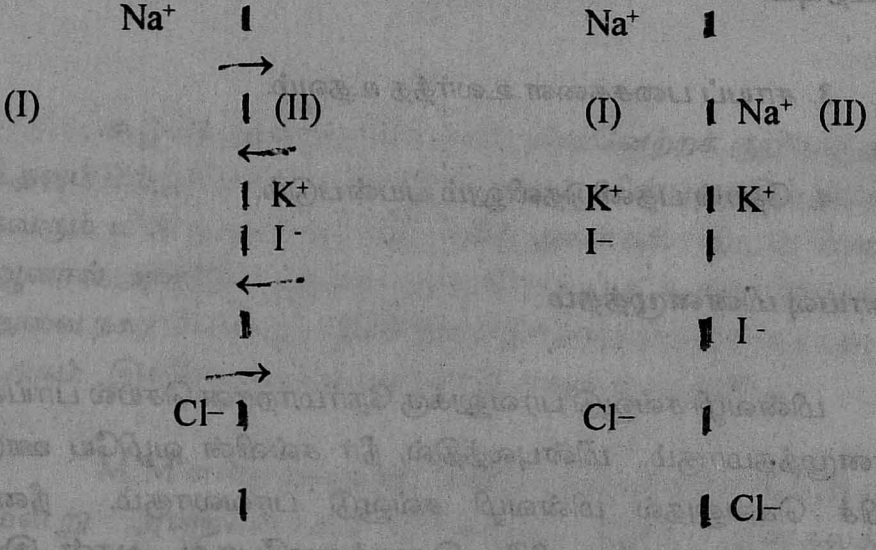
மின்வழி சவ்வூடு பரவலுக்கு நேர்மாறான செயல் பாய்வு மின்னழுத்தமாகும். மின்புலத்தில், நீர் சவ்வின் வழியே ஊடு பரவிச் செல்லுதல் மின்வழி சவ்வூடு பரவலாகும். நீரை நுண்துளைக் குழாய் வழியே செலுத்தும்போது, அதன் இரு முனைகளுக்கிடையே தோன்றும் மின்னழுத்த வேறுபாடு பாய்வு மின்னழுத்தம் எனப்படும்.

iv) படிதல் மின்னழுத்தம்

மின்முனைக் கவர்ச்சிக்கு நேர்மாறு படிதல் மின்னழுத்தமாகும். மின்சாரத்தைச் செலுத்தி, கூழ்மத் துகளை நகரச் செய்தல் மின் முனைக் கவர்ச்சி எனப்படும். அழுத்தத்தின் மூலம் கூழ்மத் துகள்களைப் பிரிகை ஊடகத்தினுள் செலுத்தினால் உருவாகும் மின்னழுத்தம் படிதல் மின்னழுத்தம் எனப்படும்.

டானன் சவ்வுச் சமநிலை (Donnan Membrane Equilibrium)

ஒருகூறு புகவிடும் சவ்வின் வழியாக விரவிச் செல்லக்கூடிய இரு மின்பகு பொருட்களின் கரைசல்கள் (NaCl, KI) ஒரு சவ்வினால் பிரித்து வைக்கப்படினும், அயனிகள் தடையின்றி இரு புறத்தும் விரவிச் செல்வதால், அவை சமநிலை அடையும். அப்போது இருபுறத்திலும் இரு மின்பகுளிகளின் செறிவுகளும் ஒத்திருக்கும்.



$$[NaCl]_I = [NaCl]_{II}$$

$$[KI]_I = [KI]_{II}$$

சவ்வூடு பரவும் திறனற்ற ஓர் அயனியை உடைய உப்புக் கரைசலையும், சவ்வூடு பரவுந் திறனுள்ள அயனிகளை உடைய உப்புக் கரைசலையும், ஒருகூறு புகவிடும் சவ்வினால் பிரித்து வைத்தால், சமநிலை எய்தப்படும்போது சவ்வூடு பரவும் அயனிகளின் செறிவு, இருபுறத்திலும் சமமாக இருக்காது. சமநிலையில், இரு கரைசல்களின் சவ்வூடு பரவலழுத்தங்கள் வேறுபடும். கலோமல் மின்முனைகளை இருபுறத்திலும் பொருத்தினால், மின்னழுத்த வேறுபாடு தோன்றும். இத்தகைய சமநிலை டானன் சவ்வுச் சமநிலை எனப்படும்.

பொதுவானதோர் அயனியை உடைய இருமின்பகு பொருட்களின் கரைசல்களைக் கருத்தில் கொள்வோம். NaA, NaCl ஆகியவை இக்கரைசல்கள். A^- என்பது சவ்வூடு பரவாத புரத அயனி, காங்கோச் சிவப்பு அயனி போன்ற பெரிய உருவளவுடைய எதிர்மின் அயனி .இவை முறையே அகக் கரைசல் (internal solution), புறக்கரைசல் (external solution) என்றழைக்கப்படும்.

இவற்றின் செறிவுகள் முறையே C_1 C_2 ஆகும்.

Na^+	A^-		Na^+	Cl^-
C_1	C_1		C_2	C_2
(I) அகக் கரைசல்		ஒரு கூறுபுகவிடும் சவ்வு		(புறக்கரைசல்) (II)

புறக்கரைசலில் மட்டுமே Cl^- அயனி இருப்பதால், அவற்றுள் சில அயனிகள் அகக்கரைசலை நோக்கி ஊடுருவிச் செல்லும். அவ்வாறு செல்வன x மோல்கள்/லிட்டர். இருகரைசல்களிலும் மின் நடுநிலைத் தன்மை இருக்க வேண்டியிருப்பதால், சமமான அளவு (x மோல்கள்/லிட்டர்) Na^+ அயனிகளும் புறக்கரைசலில் இருந்து

அகக்கரைசலை நோக்கி ஊடுருவிச் செல்லும். ஆகவே, சமநிலை எய்தப்படும்போது,

Na^+	A^-	Cl^-	Na^+	Cl^-
$(C_1 + x)$	C_1	x	$(C_2 - x)$	$(C_2 - x)$
(I)			(II)	

டானன் சவ்வுச் சமனிலைக்குரியபடி,

$$[Na^+]_I\ [Cl^-]_I = [Na^+]_{II}\ [Cl^-]_{II}$$

$$(C_1 + x)(x) = (C_2 - x)\ (C_2 - x)$$

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2}$$

மேலும், $\dfrac{[Na^+]_I}{[Na^+]_{II}} = \dfrac{[Cl^-]_{II}}{[Cl^-]_I} = \gamma$ என்று கொள்வோம்.

அப்போது, $\gamma = \dfrac{C_2 - x}{x}$

x-ன் மதிப்பை இதில் பிரதியிட்டால்,

$$\gamma = \frac{C_2 - \dfrac{C_2^2}{C_1 + 2C_2}}{\dfrac{C_2^2}{C_1 + 2C_2}}$$

$$= \frac{C_1 + C_2}{C_2}$$

γ - என்பது புறக்கரைசலுக்கும் அகக் கரைசலுக்குமிடையே NaCl கரைசலின் பங்கீட்டு விகிதத்தைக் காட்டுகிறது.

இச்சமநிலையில் அறிந்துணரத்தக்கன

i) சவ்வூடு புகா அயனி உடனிருத்தலால், சவ்வூடு புகும் அயனிகள் சவ்வின் இருபுறங்களிலும் சமமற்றுப் பங்கிடப்பட்டுள்ளன.

ii) புறக்கரைசலிலுள்ளதைவிட அகக்கரைசலிலுள்ள அயனிகளின் மொத்தச் செறிவு அதிகம். ஆகவே, புறக்கரைசலுடையதை விட அகக்கரைசலின் சவ்வூடு பரவலழுத்தம் அதிகமாகும்.

iii) நிலையான C_1 மதிப்புடன் C_2 மதிப்பை மட்டும் அதிகரித்தால், γ மதிப்பு குறைந்து இறுதியில் ஓரலகாகும்.

iv) A^- அயனியின் செறிவு குறையக் குறைய, NaCl-ன் பரவல் அதிகரிக்கும்.

பயன்பாடுகள்

சவ்வூடு பரவலழுத்தம்: சவ்வின் இரு புறங்களிலும் ஊடு பரவக்கூடிய அயனிகள் சமமின்றிப் பரவி இருப்பதால் சவ்வூடு பரவலழுத்த வேறுபாடு தோன்றும். புரதத்தின் சவ்வூடு பரவலழுத்தைக் கண்டறியும்போது எதிர்பார்த்ததைவிடக் கூடுதல் மதிப்பு கிட்டுகிறது. இதற்குக் காரணம் டானன் விளைவு ஏற்பட்டிருப்பதே. மின் சமநிலைப் புள்ளியில் (isoelectic point) அளந்தால் ஓரளவு துல்லியமான மதிப்பு கிடைக்கும்.

2. களி உப்புதல் (Gel Swelling)

களியை நீரில் அல்லது HCl போன்ற மின்பகு பொருட் கரைசலில் வைத்தால், அது உப்பும். இதுவும் டானன் விளைவினாலாகும். களியின் உள்ளமைப்பில் புரதம் போன்ற P^+ அல்லது p^- அயனிகள் இருக்கும். களியின் வெளிப்பரப்பு ஒருகூறு புகவிடும் சவ்வாகச் செயல்படும். புரத அயனிகள் அவற்றை ஊடுருவி வெளியேவாரா. ஆனால் புறத்தேயுள்ள நீர் அல்லது மின்பகுளி, சவ்வின் உட்புகுதலால் களி உப்பும்.

3. உயிரியல் அமைப்புகளில்

சிவப்பு அணுத் திசுக்கள் சவ்வாகச் செயல்படும். அதன் உட்புறமிருக்கும் ஹீமோகுளோபின் சவ்வின் வழியே வெளிவராது. ஆனால் வெளிப்புறத்திலுள்ள திரவங்களில் உள்ள NaCl திசுக்களின் வழியே உட்புகும்.

4. தோல் பதனிடுதல் என்பது தோல் இழையில் டானின் (Tannin) என்ற பொருளைச் சேர்ப்பதாகும். இச்செயலில் அமிலங்கள், காரங்கள், உப்புகள் ஆகியவை என்ன பாதிப்பை ஏற்படுத்தும் என்பதை டானன் சவ்வுச் சமநிலை ஆய்வின்மூலம் அறியலாம்.

5. அமிலச் சாயங்களை விலங்கு இழைகளில் மீது பூச டானன் கொள்கை பயன்படுகிறது.

6. விழித்துவாரத்தில் உள்ள திரவம் ஏற்படுவதற்கான காரணத்தை டானன் கொள்கை விளக்குகிறது.

7. கனிமக் கூழ்மத்துகளின்மீது அயனிகள் மேற்படிவதை அளக்க வழிகோலுகிறது.

மின்சமநிலைப் புள்ளி (Iso electric Point)

புரதத் துகள்களில் அமில வினைபடு பகுதியும் கார வினைபடு தொகுதியும் இருக்கும். குறைந்த p^H மதிப்புக் கொண்டநீர்க் கரைசலில், அதாவது அமில ஊடகத்தில், $—NH_2$ தொகுதி ஒரு புரோட்டானை ஏற்று $—NH_3^+$ ஆக மாறும். இதன் விளைவாய், கூழ்மத்துகள் நேர் மின்னேற்றம் பெற்றிருக்கும். அதிக p^H மதிப்புக் கொண்ட நீர்க்கரைசலில், அதாவது கார ஊடகத்தில், —COOH தொகுதியிலுள்ள H^+, OH^- அயனிக்கு இடம் பெயரும். இதன் விளைவாய் $—COO^-$ ஏற்பட்டு, கூழ்மத்துகள் எதிர் மின்னேற்றமடையும். ஒரு குறிப்பிட்ட p^H மதிப்பில் புரதத் துகள்கள் நடுநிலையாய் இருக்கும். ஒரே மூலக்கூறின் ஒரு முனை நேர் மின்னேற்றமும், மற்றொரு முனை எதிர் மின்னேற்றமும் பெற்றிருப்பதால் நடுநிலைத் தன்மை பெறுகிறது. இந்த நடுநிலைத் தன்மை ஏற்படும் p^H மதிப்பு மின்சமநிலைப் புள்ளி எனப்படும்.

$H_3N^{\oplus}$– புரதம் – $COOH \rightleftarrows H_3N^{\oplus}$– புரதம் – $COO^{\ominus} \rightleftarrows H_2N$ – புரதம் – $COO^{\ominus}$

குறைந்த P^H மின்நடுநிலைப் புள்ளி அதிக P^H

p^H மாற்றத்திற்கேற்ப, துகளின் மீதுள்ள மின்குறி மாறுவதால், மின்முனைக் கவர்ச்சியின் போது, துகள்கள் நகரும் திசையும் மாறும். ஆனால், மின் சமநிலைப் புள்ளியில் மின்முனைக் கவர்ச்சி ஏற்படாது.

மின் நடுநிலைப் புள்ளியில், கூழ்மத்துடன் மின்பகுளியைச் சேர்த்தால், கூழ்மம் அதிகபட்சமாக வீழ்படிவாகும்; துகளின் மின்முனைக் கவர்ச்சி பூஜ்யமாகும்; மின் கடத்துதிறன், கரைதிறன், பாகுத்தன்மை ஆகியவை குறைந்த பட்ச மதிப்பைப் பெறும்.

கூழ்மங்களின் நிலைப்புத் தன்மை (Stability of colloids)

கூழ்மங்கள் தோய்ந்து வீழ்படிவாகாமல் இருக்கும் தன்மை அதன் நிலைப்புத் தன்மை எனப்படும்.

கரைப்பானை வெறுக்கும் கூழ்மங்களின் நிலைப்புத் தன்மை

கரைப்பானை வெறுக்கும் கூழ்மங்களின் நிலைப்புத் தன்மை, கூழ்மத் துகளின் மீதுள்ள மின்னேற்றத்தைச் சார்ந்தது. துகள்களின் மீது சில குறிப்பிட்ட அயனிகள் பரப்பூன்றுகை அடைகின்றன. அவை அனைத்தும் ஒத்த மின்குறியுடையன வாதலால், அவற்றிடையே விலக்கம் காரணமாக, கூழ்மத்துகள்கள் ஒருங்கிணையாமல் விலகி இருந்து நிலைப்புத் தன்மை அடைகின்றன. நெடுநேரக் கூழ்மப் பிரிப்பு, அல்லது சிறிதளவு மின்பகுளிகளைச் சேர்த்தல் ஆகிய செயல்களால் மின்னேற்றம் ஈடு செய்யப்பட்டால், கூழ்மத்தின் நிலைப்புத் தன்மை குறையும்; மின்னேற்றம் முழுவதும் நீக்கப்பட்டால், கூழ்மம் வீழ்படிவாகும்.

கரைப்பானை விரும்பும் கூழ்மங்களின் நிலைப்புத் தன்மை

கரைப்பானை விரும்பும் கூழ்மங்களின் நிலைப்புத் தன்மை,

i) கூழ்மத் துகளின் மின்னேற்றம்,

ii) ஊடக மூலக்கூறுகளுடன் கூழ்மத் துகளின் பிணைப்பு

ஆகியவற்றைச் சார்ந்தது. கூழ்மத் துகள்களை ஊடக மூலக்கூறுகள் சூழ்ந்திருக்கும் போது, அவை ஒருங்கிணைந்து தோய்ந்து விடாமல் தடுக்கப்படுகின்றன.

நிலைப்புத் தன்மையைப் பாதிப்பன

i) பிரௌனியன் சலனம்

துகள்களின் விரைவான இயக்கம், துகள்கள் தோய்தலைத் தடுக்கிறது.

ii) வெப்பநிலை

வெப்பநிலையை உயர்த்தினால், கூழ்மங்கள் தோய்வதற்கான நாட்டம் அதிகரிக்கும்.

iii) மின்பகுளிகள்

கூழ்மத்தில் சேர்க்கப்படும் மின்பகுளிகள், பிரிகை நிலைப் பொருளுக்கும் பிரிகை ஊடகத்திற்கும் இடையே உள்ள மின்னழுத்த வேறுபாட்டைப் பாதிக்கும்; ஆதலால், கூழ்மங்களின் நிலைப்புத் தன்மையையும் பாதிக்கும். மின்பகுளிகளின் அளவும், மின்பகுளிகளைக் கூழ்மங்களுடன் சேர்க்கும் வேகமும் கூட நிலைப்புத் தன்மையைப் பாதிக்கும்.

iv) கூழ்மத்தின் செறிவு

அடர்வு மிக்க கூழ்மத்தைத் தோயச் செய்வதற்கு அதிக அளவு மின்பகுளி தேவைப்பட்டது. எனவே கூழ்மத்தின் செறிவை அதிகரித்தால் நிலைப்புத் தன்மை அதிகரிக்கும்; அல்லது, நீர்த்தலி னால் கூழ்மத்தின் நிலைப்புத் தன்மை குறையும் என்றும் கூறலாம்.

v) புற இடையூறுகள்

கிளறுதல், குலுக்குதல் போன்ற செயல்களும் நிலைப்புத் தன்மைக்கு ஊறு விளைவிக்கும்.

vi) கதிர் வீச்சு

கூழ்மத்தினுள் புற ஊதாக் கதிர்கள் அல்லது எக்ஸ்-கதிர்கள் செலுத்தப்பட்டால், தோய்தல் ஏற்படும்.

vii) மின்னேற்றம்

துகள்கள் மீது ஒத்த மின்னேற்றம் இருப்பின், அவற்றிடையே நிலவும் விலக்கு விசையால், கூழ்மம் நிலைப்படுத்தப்படும்.

viii) கொதித்தலும் உறைதலும்

கூழ்மத்தைக் கொதிக்க வைக்கும் போதும், உறையச் செய்யும் போதும் தோய்தல் நிகழலாம்.

ix) கரைப்பான் விரும்பும் கூழ்மங்கள் உடனிருத்தல்

கரைப்பான் விரும்பும் கூழ்மங்களான ஜெலாட்டின், அகரகர் போன்றவை கரைப்பான் வெறுக்கும் கூழ்மங்களுடன் இருந்தால், கூழ்மத் துகள்களைச் சூழ்ந்து ஒரு காப்புப் படலத்தை ஏற்படுத்தி, அதன் மூலம் தோய்தலைத் தடுக்கும்.

x) நீர்நீக்கிகள்

நீர் விரும்பும் கரைசால்களில், துகள்களைச் சூழ்ந்துள்ள நீர் மூலக்கூறுகளால் தோய்தல் தடுக்கப்படும். எனவே கூழ்மத்துடன் ஏதேனுமொரு நீர் நீக்கியைச் சேர்த்தால் தோய்தல் நிகழும்.

ix) p^H

புரதம் போன்றவற்றின் கூழ்மங்கள் ஒரு குறிப்பிட்ட p^H மதிப்பில் மின்நடுநிலைத் தன்மை அடையும். அப்போது அவற்றின் நிலைப்புத் தன்மை குறைந்த பட்சமாக இருக்கும். இந்த p^H மின் சமநிலைப் புள்ளி எனப்படும்.

நிலைப்படுத்திகள் (Stabilisers)

கூழ்மங்களைத் தோய்தலினின்றும் தடுத்து, அவற்றின் நிலைப்புத் தன்மையை அதிகரிக்கும் பொருட்டு, அவற்றோடு சேர்க்கப்படும் பொருட்கள் நிலைப்படுத்திகள் எனப்படும்.

அவை பின்வருமாறு செயல்படுகின்றன

i) நடுநிலைத் துகள்களின் மேற்பரப்பில் ஊன்றி, ஒத்த மின்னேற்றத்தை ஏற்படுத்தும்.

ii) ஒன்றுடன் ஒன்று கலவாத இரு திரவங்களிடையே அவற்றின் இடைமுக இழுவிசையைக் (interfacial tension) குறைத்து கூழ்மமாக்கும். இது பால்மம் எனப்படும்.

iii) ஒன்றுடன் ஒன்று கலவாத இரு திரவங்களுள் ஒன்றினால் நனைக்கப்படும்.

வீழ்படிவாதல் அல்லது தோய்தல் (Precipitation or Coagulation)

கூழ்மத் துகள்கள் திரண்டு அளவிற் பெரிதாகி, கூழ்ம நிலை கடந்து தொங்கலாகும் செயல் வீழ்படிவாதல் அல்லது தோய்தல் எனப்படும்.

கரைப்பான் வெறுக்கும் கூழ்மத்தை வீழ்படிவாக்கல்

i) மாறுபட்ட மின் குறிகளைக் கொண்ட இரு கூழ்மங்களைச் சம அளவில் கலந்தால், இரு கூழ்மங்களும் வீழ்படிவாகும். எடுத்துக்காட்டாக, நேர்மின் தன்மையுடைய $Fe(OH)_3$ கூழ்மத்தையும், எதிர்மின் தன்மையுடைய As_2S_3 கூழ்மத்தையும் கலந்தால், $Fe(OH)_3$, As_2S_3 வீழ்படிவுகள் ஒரு சேர உண்டாகும்.

ii) மின்பகுப்பின் மூலம்

மின்முனைக் கவர்ச்சியின்போது, கூழ்மத் துகள்கள் மாறுபட்ட மின்முனையை நோக்கி இடம்பெயரும். இச்செயலை நீண்ட நேரம் நிகழ்த்தினால், மின் முனையை அடைந்த துகள்கள் அங்கே மின்னிறக்கமடைந்து திரளும்.

iii) மின்பகுளியைச் சேர்த்தல்

இச்செயல்முறைக்கான கோட்பாடுகளை வகுப்பது ஹார்டி-ஷுலஸ் விதி (Hardy - Schulze Law) ஆகும்.

இதன்படி,

i) கரைசாலின் மின்குறிக்கு மாறுபட்ட மின்குறியுடைய அயனியே தோய்தலை விளைவிக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, கூழ்மத்தைத் தோய வைப்பதற்காகச் சேர்க்கப்படும் உப்பு NaCl எனில்,

a) நேர் மின்மின்னேற்றம் கொண்ட $Fe(OH)_3$ கூழ்மத்தில் எதிர்மின் தன்மை கொண்ட Cl^- அயனி தோய்தலை ஏற்படுத்தும்

b) எதிர் மின்னேற்றம் கொண்ட As_2S_3 கூழ்மத்தில், நேர்மின் தன்மை கொண்ட Na^+ அயனி தோய்தலை ஏற்படுத்தும்.

ii) கரைசாலைத் தோய வைக்கப் பயன்படுத்தப்படும் மின்பகுளியின் அளவு, தோய்தலை ஏற்படுத்தும் அயனியின் இணைதிறனுக்கேற்ப மாறும். தோய வைக்கும் அயனியின் இணைதிறன் அதிகமானால், அதன் தோய வைக்கும் திறனும் அதிகமாகும்; எனவே குறைந்த அளவு மின்பகுளியைச் சேர்த்தலே போதுமானது. குறைந்த இணை திறனுடைய அயனியின், தோய வைக்கும் திறனும் குறைவாதலால், மின்பகுளியை மிகுதியாகச் சேர்க்க வேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டு

நேர் மின்னேற்றம் கொண்ட $Fe(OH)_3$ கூழ்மத்தைத் தோயவைத்தல்

மின்பகுளி	தோய வைக்கும் அயனி	இணைதிறன்	சேர்க்க வேண்டிய உப்பின் அளவு மில்லிமோல்/லி
KCl	Cl^-	1	103
K_2SO_4	SO_4^{2-}	2	0.219
$K_3[Fe(CN)_6]$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	3	0.096

எதிர்மின்னேற்றம் கொண்ட As_2S_3 கூழ்மத்தைத் தோய வைத்தல்

மின்பகுளி	தோய வைக்கும் அயனி	இணைதிறன்	சேர்க்க வேண்டிய உப்பின் அளவு மில்லிமோல்/லி
NaCl	Na^+	1	51
$BaCl_2$	Ba^{2+}	2	0.69
$Al Cl_3$	Al^{3+}	3	0.093.

ஒரு கூழ்மத்தைத் தோய வைக்கப் பயன்படும் உப்பின் குறைந்த பட்ச செறிவு, மில்லி மோல்/ லிட்டர் அலகில், அதன் "திரள் மதிப்பு" (Flocculation value) எனப்படும்.

iv) தொடர்ச்சியான கூழ்மப் பிரிப்பு

கூழ்மத்துடன் மாசுகளாக உடனுறையும் மின்பகு பொருட்களை நீண்ட நேரக் கூழ்மப் பிரிப்பு மூலம் முற்றிலும் நீக்கினால், கூழ்மம் நிலைப்புத் தன்மையை இழந்து வீழ்படிவாகும்.

கரைப்பான் விரும்பும் கூழ்மத்தை வீழ்படிவாக்கல்

மின்னேற்றம், நீரேற்றம் ஆகியன கரைப்பான் விரும்பும் கூழ்மங்களை நிலைப்படுத்துவன. இவற்றை வீழ்படிவாக்க இருமுறைகள் கையாளப்படுகின்றன.

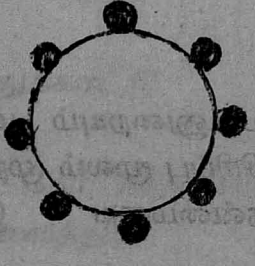
a) பெருமளவு உப்பைச் சேர்த்தல்

நீரில் உப்பு கரைந்து தெவிட்டிய கரைசலை உண்டாக்குவதனால்; உப்பு நீர் நீக்கியாகப் பயன்பட்டு, கரைசாலை வீழ்படிவாக்கும். இம்முறைக்கு, உப்பிட்டுப் பிரித்தல் (Salting out) என்று பெயர்.

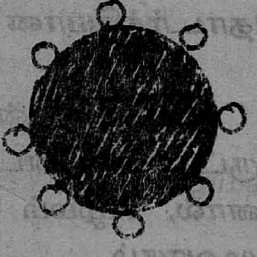
b) மின்பகு பொருட்களைச் சேர்த்த பிறகு அசிட்டோன், ஆல்கஹால் போன்ற நீர் நீக்கிகளைச் சேர்த்து வீழ்படிவாக்கலாம்.

கூழ் காப்பு (Protection of Colloids)

ஒரு மின் பகு பொருளைச் சேர்ப்பதனால் கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசாலின் தோயுந்தன்மை, அதனுடன் ஒரு கரைப்பான் விரும்பும் கரைசாலைச் சேர்ப்பதால் குறைகிறது. கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசாலை வீழ்படிவதினின்றும் பாதுகாக்கும் கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால், "காக்கும் கூழ்" (Protective Colloid) என்றழைக்கப்படுகிறது. ஜெலாட்டின், அரபிக் கோந்து, முட்டை அல்புமின், ஹீமோகுளோபின் முதலியவை காக்கும் கூழ்மங்களாகப் பயன்படுகின்றன.



● காக்கப்படும் கூழ்



○ காக்கும் கூழ்

காக்கப்படும் கூழ்மத்துகளின் மேற்பரப்பில் காக்கும் கூழ்மத் துகள்கள் கவரப்படுகின்றன. இவை ஒரு பாதுகாப்புப் படலமாகச் செயல்பட்டு, மின்பகு பொருட்களின் அயனிகள் அவற்றைத் தாக்கா வண்ணம் பாதுகாக்கின்றன. தற்போது கூழ்மக் காப்பிற்கு வேறொரு விளக்கம் தரப்படுகின்றது. அதன்படி, இரு கூழ்மங்களின் துகள்களும் ஒன்றின் மீதொன்று கவரப்படுகின்றன. அளவிற்சிறிய துகள், அதைவிடப் பெரிய துகளின் மேற்பரப்பில் கவரப்படுகிறது. இவற்றுக்கிடையே உள்ள பிணைப்பு, மின்பகுளிகளால் கூழ்மம் தோய்வதைத் தடுக்கிறது.

கூழ்காப்புத் திறன் (Gold Number)

கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களின் பாதுகாக்கும் திறனை அளவுரீதியாக, கூழ்காப்புத்திறன் மூலம் ஸிக்மாண்டி வெளிப்படுத்தினார். 10 க.செமீ கன அளவுள்ள நியமத் தங்கக் கரைசாலின் செந்நிறம், 1 க.செமீ.கன அளவுள்ள 10% சோடியம் குளோரைடு உப்புக் கரைசலைச் சேர்ப்பதால் நீலநிறமாக மாறாமல் (கூழ்மம் தோயாமல்) தடுக்கத் தேவையான காக்கும் கூழின் மில்லிகிராம் எடை, அதன் 'கூழ்காப்புத்திறன்' எனப்படும்.

சில காக்கும் கூழ்மங்களும் அவற்றின் கூழ்காப்புத் திறன்களும்:

காக்கும் கூழ்	கூழ்காப்புத் திறன்
ஜெலாட்டின்	0.008
ஹீமோகுளோபின்	0.03
முட்டை அல்புமின்	0.2
அரபிக் கோந்து	0.15 - 0.25
உருளைக் கிழங்கு மாவு	25

கூழ்காப்புத் திறனின் மதிப்பு எவ்வளவிற்கெவ்வளவு குறைவாக உள்ளதோ, அவ்வளவிற்கவ்வளவு அதன் பாதுகாக்கும் திறன் அதிகமாக இருக்கும். மேற்கண்ட காக்கும் கூழ்மங்களில் ஜெலாட்டினே மிகச் சிறந்த காக்கும் கூழாகச் செயல்படும்.

ஹாஃப் மெய்ஸ்டர் வரிசை அல்லது லயோடிரோபிக் வரிசை (Hofmeister series or Lyotropic series)

கரைப்பான் விரும்பும் கூழ்மங்களை வீழ்படிவாக்க மிகை அளவு மின்பகுளிகளும், கரைப்பான் வெறுக்கும் கூழ்மங்களை வீழ்படிவாக்க சிறிதளவு மின்பகுளிகளும் சேர்க்கப்பட வேண்டும். இம்முறை உப்பிட்டுப் பிரித்தல் எனப்படும். இச்செயல் அயனியின் தன்மையைப் பொறுத்திருக்கும். அயனிகளின் தோய வைக்கும் திறனின் இறங்கு வரிசை ஹாஃப்மெய்ஸ்டர் வரிசை எனப்படும்.

நேர்மின் அயனிகளுக்கு,

$$Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Li^{+} > Na^{+} > K^{+} > Rb^{+} > Cs^{+}$$

எதிர்மின் அயனிகளுக்கு,

சிட்ரேட் > டார்ட்ரேட் > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > ClO_3^- > I^- > CNS^-.

திற நுட்பம் பெருக்குதல் (Sensitization)

மிகச் சிறிதளவில் கரைப்பான் விரும்பும் கூழை, கரைப்பான் வெறுக்கும் கூழுடன் சேர்த்தால், பின்னது மின்பகுளிகளால் எளிதாக வீழ்படிவாக்கப்படும். இச்செயல் வீழ்படிவுத் திற நுட்பம் பெருக்குதல் எனப்படும். தங்கக் கூழில் சேர்க்கப்படும் சிறிதளவு ஜெலாட்டின், அதனை விரைந்து தோயச் செய்யும். வீழ்படிவுத் திற நுட்பம் பெருக்குதலுக்கு அளவு கோல் U-எண்ணாகும். "10

க.செமீ கன அளவுள்ள தங்கக் கூழின் செந்நிறத்தை, நீல நிறமாக மாற்றத் தேவைப்படும் கரைப்பான் விரும்பும் கூழின் மில்லிகிராம் எடை" U- எண் எனப்படும்.

திரவ வீழ்படிவாதல் (Co acervation)

கரைப்பான் விரும்பும் கூழ்மங்கள், ஒன்றை ஒன்று தோயச் செய்து திரவத் துளிகளை வெளிப்படுத்தும் செயல் திரவ வீழ்படிவாக்கல் எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, இளஞ்சூடான ஜெலாட்டினின் அடர் கூழ்மக் கரைசாலை, அரபிக் கோந்து கரைசாலுடன் சேர்த்தால், திரவத் துளிகள் உண்டாகும். இவை தொடர்ச்சியான திரவ நிலைமையாக இல்லாது, பிசுபிசுப்பான ஒட்டுந்தன்மையுடைய திரவத் துளிகளாக இருக்கும். அயோடைடு, தயோசயனேட் போன்ற அயனிகளைச் சேர்ப்பதன் மூலம் இத்திரவத் துளிகளை மீண்டும் பிரிகை நிலைக்கு இட்டுச் செல்லலாம்.

பால்மங்கள் (Emulsions)

பிரிகைநிலைப் பொருள், பிரிகை ஊடகம் ஆகிய இரு நிலைமைகளும் திரவமாக இருக்கும் அமைப்பே பால்மமாகும். ஒன்றுடன் ஒன்று கலவாத இரு திரவங்களுள் ஒரு திரவத்தின் சிறு துளிகள் மற்றொன்றில் பரவி இருக்கும் நிலைக்குப் பால்மம் எனப் பெயர். எடுத்துக்காட்டாக, பால் என்பது நீரில் திரவக் கொழுப்புப் பொருட்கள் பரவிக் கிடக்கும் பால்மம் ஆகும். மருந்தாகப் பயன்படும் காட் (cod) மீன் எண்ணெய் பால்மத்தில், சில நீர்த்துளிகள் எண்ணெயில் பரவிக் கிடக்கின்றன. பால்மத்திலுள்ள பிரிகை நிலைத் துளிகள், கரைசாலிலுள்ள துகள்களை விட உருவில் பெரிதாயிருக்கின்றன.

பால்மம் இருவகைப்படும்.

நீரில் எண்ணெய்ப் பால்மம் (Oil in water emulsion O/W)

நீர் பிரிகை ஊடகமாகவும், எண்ணெய் பிரிகை நிலைப் பொருளாகவும் அமைந்துள்ளது. ஹைட்ரோகார்பன் எண்ணெயை நீரிலிட்டு நன்கு குலுக்குதல், அனிலீன் அல்லது நைட்ரோ பென்சீன் போன்ற கரிமத் திரவத்தை நீராவியாற் காய்ச்சி வடித்தல், ஆல்கஹால் அல்லது அசிட்டோனில் கலந்த கரிமத் திரவத்தை அதிக அளவு நீரில் ஊற்றுதல் போன்ற செயல்களினால் நீரில் எண்ணெய்ப் பால்மம் உண்டாகும். பால் இவ்வகையைச் சேர்ந்ததாகும்.

எண்ணெயில் நீர்ப் பால்மம் (Water in Oil emuslion W/o)

மிகையளவு எண்ணெய் இருக்கும் அமைப்பில், அதுவே பிரிகை ஊடகமாகும்; நீர் பிரிகை நிலைப் பொருளாக இருக்கும். வெண்ணெய் இவ்வகையைச் சேர்ந்தது.

இவை இரண்டும் தவிர்த்து, பல்கூறடங்கிய பால்மம் (Multiple emulsion) என்றொரு வகை உள்ளது. மேற் கூறப்பட்ட இரு அமைப்புகளும் ஒருங்கே இதிலடங்கும். W / O / Wஎன்று இது குறிப்பிடப்படும்.

இரு கூறுகளுள், அளவிற்கதிகமாக உள்ள திரவம் பிரிகை ஊடகமாக இருக்கும். அவ்வாறே எந்தத் திரவத்தின் பரப்பிழுவிசை அதிகமாக உள்ளதோ, அதுவே உருண்டை வடிவ பிரிகை நிலைத் துளியாக இருக்கும்.

தயாரிப்பு முறை

1) நீருடன் எண்ணெயையோ, எண்ணெயுடன் நீரையோ சேர்த்துக் குலுக்கினால் பால்மம் கிடைக்கும். ஆனால் இது நிலைத்து நிற்பதில்லை. ஏதாவதொரு பால்மமாக்கி (emulsifier)

அல்லது நிலைப்படுத்தி உடனிருந்தால்தான் பால்மம் நிலைத்திருக்கும்.

2) ஒருமைப்படுத்தி (Homogeniser) என்னும் கருவி அல்லது கூழ்ம ஆலையைப் பயன்படுத்தி பால்மம் தயாரிக்கப்படுகிறது. ஒருமைப்படுத்தும் கருவியில், திரவங்களின் கலவை அதிக அழுத்தத்தில் நுண்துளை வழியே செலுத்தப்படுகிறது. கூழ்ம ஆலையில் நிலையாய் இருக்கும் வட்டத் தட்டிற்கும், சுழலும் தட்டிற்குமிடையே திரவக் கலவை செலுத்தப்பட்டு, சுழல்விசை மூலம் பால்மமாக்கப்படுகிறது.

3) நுண்ணொலி அலைகளைத் திரவக் கலவையுள் செலுத்துவதாலும் பால்மம் கிடைக்கும்.

பால்மமாக்கிகள்

பால்மாக்கிகளாகப் பயன்படுத்தக் கூடிய பொருட்கள்

i) சோப்பு, சல்பானிக் அமில சல்பேட்டுகள் போன்ற மின்னேறிய தொகுதிகளை உடைய நீண்ட சங்கிலித் தொடர் சேர்மங்கள்.

ii) பசை, ஜெலாட்டின் போன்ற கரைப்பான் விரும்பும் கூழ்மங்கள்.

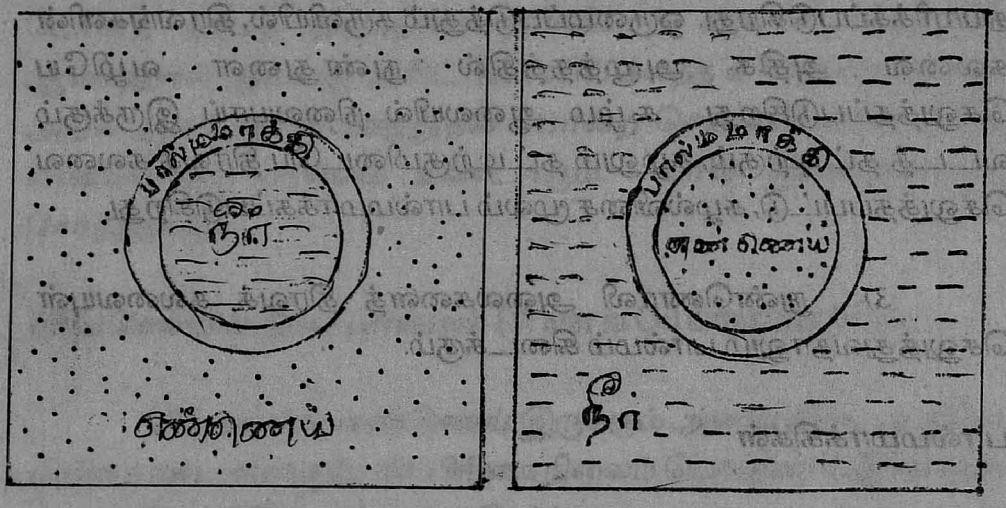
iii) நீரில் கரையாத களிமண், விளக்குக்கரித் தூள்கள்.

iv) கரையும் பொருட்களான I_2 போன்றவை.

பால்மமாக்கிகள் பல வழிகளில் செயல்படுகின்றன.

a) இரு திரவங்களின் பரப்புகளுக்குமிடையே உள்ள இழுவிசையை பால்மமாக்கிகள் குறைக்க உதவும். சோப்புகளுக்கு இத்தன்மை உண்டு. இரு திரவங்களின் இடைப்பரப்பில்,

பால்மமாக்கியின் அடர்த்தி அதிகரிக்கும். இதன் மூலம், பிரிகை நிலைத் திரவத் துளிகள் இணைந்து தனித் திரவ அடுக்காகப் பிரிந்து விடாமல், பால்மமாகவே நிலைக்க உதவும்.



எண்ணெய்ப் பரல்மம் நீர்ப்பால்மம்

கார உலோக சோப்புகள் (சோடியம் ஒலியேட் போன்றவை) நீர்ப் பால்மங்களை உருவாக்கும். கால்சியம் அல்லது மெக்னிசியம் ஒலியேட்டுகள் எண்ணெய்ப் பால்மங்களை உருவாக்கும்.

b) தூள் நிலையிலுள்ள பால்மமாக்கிகளை எந்தத் திரவம் அதிகமாக நனைக்கிறதோ, அத்திரவம் பிரிகை ஊடகமாகச் செயல்படும். நீருக்கும் மண்ணெண்ணெய்க்குமிடையயான, பரப்பு புகைக்கரி மற்றும் மண்ணெண்ணெயினால் அதிகம் நனைக்கப்படும். ஆகவே மண்ணெண்ணெயில் நீர் கலந்த பால்மமே கிடைக்கும். களிமண், கண்ணாடித் தூள், கால்சியம் கார்பனேட் போன்றவை நீரால் நனைக்கப்படும். ஆகவே இவற்றின் முன்னிலையில் நீர்ப் பால்மம் கிடைக்கும்.

c) பாங்க்ராஃப்ட் (Bancroft rule), விதிப்படி எந்தத் திரவத்தில் பால்மமாக்கி கரையாதிருக்குமோ அந்தத் திரவம் பிரிகை நிலையாகும். நடுநிலை சோப்புகள் ஹைட்ரோகார்பனில் கரையாது; நீரில் கரையும் இவை நீர்ப்பால்மத்தைத் தரும். அமில சோப்புகள் நீரில் கரையாது; ஹைட்ரோக்கார்பனில் கரையும். இங்கு எண்ணெய்ப் பால்மம் கிடைக்கும்.

பால்மங்களை இனங்காணல்

i) நீர்த்தல்

பால்மத்துடன் பிரிகை ஊடகத்தைச் சேர்த்தால் பால்மம் நீர்க்கப்படும். பிரிகை நிலைப் பொருளைச் சேர்த்தால் அது தனி அடுக்காக நிற்கும். எனவே பால்மத்தை நீர்க்கச் செய்யும் திரவமே பிரிகை ஊடகம் என்றறியலாம்.

ii) சாயச் சோதனை

எண்ணெயில் கரையக் கூடிய ஒரு சாயம் பால்மத்துடன் குலுக்கப்படுகிறது. நுண்ணோக்கி வழியே நோக்கும்போது, பரவியுள்ள துளிகள் சாயத்தால் நிறமேற்றிருந்தால், பால்மம் நீரில் எண்ணெய் வகையைச் சார்ந்தது. அமைப்பின் மொத்த பின்னணியும் நிறமேற்றிருந்தால் எண்ணெயில் நீர் வகையாகும்.

iii) பரவுதல்

எண்ணெயில் நீர்ப் பால்மம், எண்ணெயின் மேற்பரப்பில் பரவுமேயன்றி, நீரின் மேற்பரப்பில் பரவாது.

iv) பாகுத்தன்மை

எண்ணெயில் நீர்ப்பால்மங்கள், நீரில் எண்ணெய்ப் பால்மங்களைவிட அதிகப் பாகுத்தன்மை உடையது.

v) மின்கடத்து திறன்

நீரைப் பிரிகை ஊடகமாகக் கொண்ட பால்மங்களின் மின்கடத்து திறன் அதிகமாக இருக்கும்.

vi) உறிஞ்சியொளிர்தல்

பல எண்ணெய்கள் புற ஊதாக் கதிர்களை உறிஞ்சியொளிரும் தன்மையுடையன. ஒரு துளி பால்மத்தின் மீது புற ஊதா ஒளிபடச் செய்து, நுண்ணோக்கி வழியாக நோக்குங்கால், உறிஞ்சி ஒளிரும் புள்ளிகள் காணப்படின், அது நீரில் எண்ணெய்ப் பால்மமாகும்; மாறாக, புலனாகும் பகுதி முழுமையாக ஒளிர்ந்தால், அது எண்ணெயில் நீர்ப் பால்மமாகும்.

பால்மங்களின் பண்புகள்

1. செறிவும் துகள்களின் உருவளவும்

பிரிகை ஊடகத்தில் பரவி இருக்கும் பிரிகை நிலைப் பொருளின் அளவு கரைசாலில் இருப்பதைவிடப் பால்மத்தில் அதிகமாக உள்ளது. மொத்த கன அளவில் 74% பிரிகை நிலைப் பொருள் இருக்கலாம். பிரிகை நிலைத் துளிகளின் விட்டம் 0.001 0.05மி.மீ அளவுள்ளது.

2. மின்சார் பண்புகள்

பிரிகை நிலைத் துளிகளும் மின்னேற்றமுடையவை. ஆதலால் அவை மின் முனைக் கவர்ச்சிக்கு உட்படுகின்றன. பெரும்பாலும் அவை எதிர்மின் குறியுடையன. மின்பகுளிகளைச் சேர்ப்பதனால் பால்மத்தைச் தோயச் செய்யலாம்.

3. டிண்டால் விளையும் பிரௌனியன் சலனமும்

பால்மங்களில் டிண்டால் விளைவு காணப்படும். பால்மத்துளி அளவிற் சிறிதாயிருந்தால் பிரௌனியன் சலனமும் காணப்படும்.

4. நிலைமை மாற்றம் (Phase reversal)

நீரில் எண்ணெய்ப் பால்மத்தை எண்ணெயில் நீர்ப் பால்மமாக மாற்றும் செயலே நிலைமை மாற்றம் எனப்படும். சோப்பைப் பால்மமாக்கியாகப் பயன்படுத்திய அமைப்புகளை மட்டுமே நிலைமை மாற்றம் செய்ய முடியும். நீரில் ஆலிவ் எண்ணெய் பால்மத்தில், சோடியம் சோப் பால்மமாக்கியாக உள்ளது. இதனுடன் $CaCl_2$, Mg, Al, Fe உப்புகள் ஆகியவற்றைச் சேர்ப்பதன் மூலம் நிலைமை மாற்றம் செய்யலாம். கேசின் போன்ற பால்மமாக்கியை உடைய அமைப்புகளில் $CaCl_2$, உப்பைச் சேர்ப்பது பால்மத்தின் நிலைப்புத் தன்மையை அதிகரிக்கும்.

பால்மம் அழித்தல் (Demulsification)

பால்மத்தில் பிரிகை ஊடகமாகவும், பிரிகை நிலைப் பொருளாகவும் அமைந்த இரு திரவங்களையும் தனித்தனி அடுக்குகளாகப் பிரிக்கும் செயல் பால்மம் அழித்தல் எனப்படும்.

இதைச் சாதிக்கும் முறைகள்

1. பிரிகை நிலைத் துளிகளின் மின்னேற்றத்தை அழிக்க வல்ல மின் பகுளியைச் சேர்க்கலாம்.

2. வேதி முறையில் பால்மமாக்கியை அழிக்கலாம்.

3. ஒரு திரவத்தைக் காய்ச்சி வடிக்கலாம்.

4. ஒரு திரவத்தை மட்டும் உறைய வைக்கலாம்.

5. மற்றொரு திரவத்தைப் பாதிக்காத வகையில், தகுந்த கரைப்பானை உடன் சேர்த்து, ஒரு திரவத்தை மட்டும் பிரித்தெடுக்கலாம்.

6. மைய விலக்கு விசையால் இரு திரவங்களையும் பிரிக்கலாம்.

7. எண்ணெயில் நீர்ப் பால்மமாக இருந்தால் நீர் நீக்கிகளைச் சேர்க்கலாம்.

8. பிரிகை நிலைத் திரவத்தை அளவிற்கதிமாக உடன் சேர்த்தால் இரு திரவங்களும் பிரியும்.

9. அதிக அழுத்தத்தில் சூடேற்றுவதால் திரவங்களைப் பிரிக்கலாம்.

10. நுண்ணொலி அலைகளைச் செலுத்தலாம்.

பயன்கள்

1. பால்ம நிலையில் பல மருந்துகள் உள்ளன.

2. அன்றாட வாழ்வில் பயன்படும் பல உணவுப் பொருட்களான பால், பனிக்கூழ், வெண்ணெய் போன்றவை பால்மமாக உள்ளன.

3. ஒப்பனைப் பொருள்களுள், தோலில் ஊடுருவி மறையும் குழைமங்கள் (Vanishing Creams) நீரில் எண்ணெய் வகை பால்மங்களாகும். கூந்தல் தைலங்கள், குளிர் குழைமங்கள் (Cold Creams) போன்றவை எண்ணெயில் ... வகைப் பால்மங்கள்.

4. ரப்பர் மரப்பால், நீரில் ரப்பர் விரவிய பால்மமாகும்.

5. தொழில் துறையில்

தோல் தொழிற்சாலை, காகிதத் தொழிற்சாலை, வண்ணப் பூச்சுத் தொழிற் சாலைகளில், பால்மங்கள் பயன்படுத்தப்படும்.

6. உலோகப் பிரித்தெடுத்தலில் நுரை மிதப்பு முறையில் பால்மம் பயன்படுகிறது.

களி (Gel)

ஆஸ்வால்டின் வரையறையின்படி, களி என்பது திரவநிலைமை செறிந்தவர் அரைத்திண்மக்கூழ் அமைப்பாகும். இதில் பிரிகையுறாத திண்மமும், பிரிகை நிலைப் பொருளாக திரவமும் உள்ளன. இதனை இறுகியகூழ் அல்லது கட்டிக்கூழ் என்றழைக்கலாம்.

எடுத்துக்காட்டுகள்

தயிர், சிலிக்கா களி ஆகியவை.

உலர்களிகள் (Xerogels) என்பனவற்றில் திண்மத்தின் அளவைவிடத் திரவத்தின் அளவு குறைவாக இருக்கும். பெரும்பாலும் பழக்கூழ்களில் 95% திரவமும், ஜெலாட்டின் களியில் 95-99% திரவமும், அகரகர் களியில் 99.8% திரவமும் இருக்கும்.

வகையீடு

களிகள் இருவகைப்படும்.

1. நெகிழும் களி (elastic gel) அல்லது மீள்தன்மையுள்ள களி (reversible gel)

2. நெகிழாக் களி (non-elastic gel) அல்லது மீளாத் தன்மையுள்ள களி. (irreversible gels)

நெகிழும் களி

ஜெலாட்டின் களி, அகரகர் களி ஆகியவை இவ்வகையைச் சேர்ந்தவை. இப்பொருட்களை இளஞ்சூடான நீரில் கரைப்பதன் மூலம் இவற்றைத் தயாரிக்கலாம். இவற்றைக் குளிர்வித்தால் இவை இறுக்கம் அடையும். இவற்றிலிருந்து நீர் நீக்கம் செய்தால், நெகிழும் தன்மையுடைய திண்மமாகும். மீண்டும் நீர் சேர்த்தால் களியாகும்.

நெகிழாக் களி

சிலிசிக் அமிலக்களி, அலுமினாக் களி ஆகியவை இவ்வகைப்படும். உலர்ந்த திண்மத்துடன் நீர் சேர்த்து இவற்றைத் தயாரிக்கலாம். அல்லது சிலிசிக் அமிலக் கரைசாலில் சிறிதளவு மின்பகுளியைச் சேர்த்தால், அரைத் திண்மக் களியாகும். இதனை உலரச் செய்தால், அமிலத் தன்மை இழந்து இது கண்ணாடி போலாகும். களியின் விறைப்புத் தன்மை அதிகரிக்கும். உலரும்போது சிலிசிக் அமிலக் களியின் கனஅளவு ஆரம்பத்தில் குறையும். பின்பு களியிலுள்ள துளைகளுள் காற்றுப் புகும்.

களியாக்கல் (gelation)

களி தயாரிக்கும் முறை களியாக்கல் எனப்படும்.

i) குளிர்வித்தல்

களியாகத் தயாரிக்க வேண்டிய பொருள் இளஞ் சூடான நீரில் கரைத்து எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. இதனைக் குளிர்வித்தால் களி கிடைக்கும். களியாக்கலை விரைவுபடுத்த சிட்ரேட்,

அசிட்டேட், ஆக்சலேட், சல்பேட் ஆகிய உப்புகள் உதவும். அகரகர் களி, ஜெலட்டின் களி ஆகியவை இம்முறையில் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

ii) வேதிவினை

பேரியம் தயோ சயனேட்டை மாங்கனஸ் சல்பேட் பூரிதக் கரைசலுடன் சேர்த்துக் குலுக்கினால், பேரியம் சல்பேட் களி கிடைக்கும். அலுமினியம் உப்புக் கரைசலை அமோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் சேர்த்துக் குலுக்கினால் அலுமினியம் ஹைட்ராக்ஸைடு களி கிடைக்கும். சோடியம் சிலிகேட்டையும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தையும் 100° வெப்ப நிலையில் சூடாக்கினால் சிலிக்கா களி கிடைக்கும்.

$$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SiO_2 + H_2O$$
$$SiO_2 + nH_2O \rightarrow SiO_2 + nH_2O$$

சோடியம் சிலிகேட்டுடன் நீரைச் சேர்த்தால் இரட்டைச் சிதைவின் மூலம் சிலிசிக் அமிலக் களி கிடைக்கும்.

iii) அடர்செறிவுடைய கரைசாலைத் தோயச் செய்யும் பொழுது இறுகிக் களியாகும். அலுமினியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, பெரிக் ஹைட்ராக்ஸைடு களிகள் இவ்வாறு தயாரிக்கப்படுகின்றன.

iv) கால்சியம் அசிட்டேட் நீர்க்கரைசலுடன் ஆல்கஹாலைச் சேர்த்தால் ஆல்கஹாலுடன் கரைப்பான் மாற்றம் செய்து கொண்டு கால்சியம் அசிட்டேட் களியாகும்.

பண்புகள்

1. களி உப்புதல் (Imbibition or Swelling)

மீள் தன்மையுள்ள களி, வேண்டிய அளவு நீரைப் பெற்று இருந்தாலும், நீரில் வைத்தால், மேலும் நீரை உறிஞ்சிப்

பருமனளவில் பெருகும். இத்தன்மைக்கு நீருறிஞ்சும் தன்மை அல்லது உப்புதல் எனப் பெயர். உப்புதலின் அளவு களியின் தன்மையையும், அமைப்பின் p^H மதிப்பையும், வெப்ப நிலையையும் சார்ந்தது. மின் நடுநிலைப் புள்ளியில் நீர் உறிஞ்சும் தன்மை குறைந்த பட்சமாயிருக்கும். சல்பேட், டார்ட்ரேட், சிட்ரேட் ஆகிய அயனிகள் நீர் உறிஞ்சுதலைத் தடுக்கும். குளோரைடு, குளோரேட்டு, அயோடைடு, நைட்ரேட் ஆகியவை நீர் உறிஞ்சுதலை அதிகப்படுத்தும்.

டானன் சவ்வுச் சமநிலை இச்செயலுக்கான விளக்கம் அளிக்கிறது. களியின் வெளிப்பரப்பு, ஒருகூறு புகவிடும் சவ்வு போல் செயல்படும். அதன் உள்ளமைப்பில் P^+ அல்லது P^- அயனிகளாகப் புரதப் பொருள் இருக்கும். நீரில் வைக்கும்போது இவ்வயனிகளால் வெளியே வர இயலாது. ஆனால் களி உப்புமாறு நீர் சவ்வூடு விரவிச் செல்லும்.

களியை நீரில் மட்டுமல்லாது HCl போன்ற மின்பகு கரைசல்களில் வைத்தாலும் களிஉப்புதல் நிகழும். டானன் சமநிலையை நிறுவும் பொருட்டு HCl களியினுள் புகுந்து உப்பச் செய்யும்.

2. களி அழுகை (Syneresis or weeping of gel)

சில களிகள் தம்முள்ளிருக்கும் கரைப்பானை வெளியேற்றி விட்டு சுருங்கும். இது உப்புதலுக்கு மாறான செயலாகும். இதற்குக் கசிதல் அல்லது அழுகை எனப் பெயர். ஜெலாட்டின், சிலிசிக் அமிலம், உறைபாலேடு போன்ற களிகள் இப்பண்பைப் பெற்றிருக்கின்றன. இதில், நீர் வெளியேற்றப்பட்டாலும், இச்செயல் நீர்நீக்கம் அல்ல. மாறுபட்ட மின்னேற்றங்களை உடைய கரைசால்களை இணைக்கும்போது சால்கள் வீழ்படிவாதல் நீர்க்கசிதலை உண்டாக்கும். களியாக்கும் செயலுக்குச் சிறிதளவு மின்பகு பொருட்கள் தேவை. ஆனால், மின்பகுபொருளின்

செறிவு மிகக் குறைவாக இருந்தால், எளிதாக அழுகை நிகழும். திசுக்கள் மூப்படையும் செயலில் களியின் அழுகை இன்றியமையாததாகும்.

3. களி – கரைசால் மாற்றம் (Thixotropy)

வனேடியம் பென்டாக்ஸைடு, அலுமினியம் ஆக்ஸைடு, பெரிக் ஹைட்ராக்ஸைடு முதலியவற்றின் அடர் கரைசாலில், தகுந்த அளவு மின்பகுளியைச் சேர்த்தால், பசை போன்ற களி கிடைக்கும். இதனை வேகமாகக் குலுக்கினால், மீண்டும் கரைசாலாகும். கரைசாலை அசையாமல் தங்க வைத்தால் களியாகும். இந்த மீள்செயல் களி - கரைசால் மாற்றம் எனப்படும்.

களியின் உள்ளமைப்பு

ஒன்றுடன் ஒன்று பிணைக்கப்பட்ட துகள்கள் சங்கிலி போலும், இழைகள் போலும் வடிவில் உள்ளன. தந்துகிக் கவர்ச்சியால் திரவம், பிணைப்பின் இடைவெளிகளில் சென்று தங்கும். பிணைப்புகள் நிலையானவையாகவோ, நிலையற்ற தாகவோ இருக்கலாம். $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ களிகளில் களித்துகள்கள் வலிமையற்ற வாண்டர் வால்ஸ் விசைகளால் பிணைக்கப் பட்டிருக்கும். எனவே, களியைக் குலுக்கினால் விசைகள் முறிந்து களிகரைசால் மாற்றத்திற்குட்படும்.

ஜெலாட்டின் போன்ற களிகள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளால் போலி நிலைப்புத் தன்மையைப் பெற்றிருக்கும்.

சோடியம் சிலிகேட்டை HCl உடன் சேர்த்தினால், முதலில் மோனோ சிலிசிக் அமிலம் கிடைக்கும். பலபடியாதல் மூலம், முப்பரிமாண அமைப்புடைய சிலிசிக் அமிலக் களி கிடைக்கும். இது மிகுந்த நிலைப்புத் தன்மை உடையதாகும்.

பயன்பாடுகள்

1. அகரகர் களி, ஜெலாட்டின் களி ஆகியவை மின்வேதிக் கலங்களில் திரவசந்தி மின்னழுத்தத்தைத் தவிர்க்கும் உப்புப் பாலங்களில் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

2. சிலிக்கா களி நீரை உறிஞ்சும் தன்மையுடையது. எனவே உலர்விக்கும் கரணியாகப் பயன்படுத்தப்படும். வினையூக்கிகளில் நச்சுகளைத் தடுப்பானாகவும் பயன்படுத்தப்படும்.

3. கசப்புச் சுவையுடைய மருந்துகளுக்கு வெளியுறையாக ஜெலாட்டின் களி பயன்படும்.

4. நுண்ணியிர் வளர்க்கும் திண்ம ஊடகமாகவும் அது பயன்படும்.

கூழ்ம மின்பகுளிகள் (Collidal electrolytes)

கூழ்ம மின்பகுளிகள் எனப்படுபவை அயனியாகுந் தன்மை யுடையவை. அவ்வாறு உண்டாகும் அயனிகள் கூழ்மங்களின் தன்மையைப் பெற்றிருக்கும். மின்பகுளிகளின் இன்றியமையாப் பண்புகளையும் கூழ்மப் பொருட்களின் பண்புகளையும் ஒருங்கே அமையப் பெற்ற கூழ்ம மின் பகுளிகட்கு சோப்பு ஒரு சிறந்த எடுத்துக் காட்டாகும். சோப்புகள் பிரிகையடையும்போது, கார உலோக அயனியும், கொழுப்பு அமில எதிர்மின் அயனிகளும் கிடைக்கும். இவற்றுள் கொழுப்பு அமில எதிர்மின் அயனிக் கூழ்மத் தன்மையுடையது.

$C_{17}H_{35}COONa \rightleftarrows C_{17}H_{35}COO^- + Na^+$

சோப்பு - சோடியம் ஸ்டியரேட் — ஸ்டியரேட் அயனி (கூழ்மம்)

ஆல்கைல் அமோனியம் உப்புகள் பிரிகையடையும்போது கிடைக்கும். நேர்மின் அயனி கூழ்மத் தன்மை உடையது.

$$(R_1 R_2 R_3 R_4)\ N\,Br \rightleftarrows (R_1 R_2 R_3 R_4 N)^+ + Br^-$$

கூழ்மம்

பெரிய ஆல்கைல் தொகுதிகளைக் கொண்ட ஆல்கைல் சல்ஃபானிக் அமிலங்களும் கூழ்ம மின்பகுளிகளே.

இவற்றின் கூழ்மக் கரைசால்கள் மின்கடத்துதிறன் கொண்டவை. ஆனால் இவற்றின் சவ்வூடு பரவலழுத்தம் எதிர்பார்த்த மதிப்பைவிடக் குறைந்ததாகும். அளவிற் பெரிய அயனிகள் இணக்கம் அடைந்து பல்கூட்டமைப்புத் துகள்களை (micelles) உண்டாக்கும். இவற்றின் மின்னேற்றம் இதில் இணைந்துள்ள தனி அயனிகளின் மின்னேற்றங்களின் கூட்டுத் தொகையாகும். எனவே இவற்றின் மின்கடத்துதிறன் தனி அயனிகளின் மின்கடத்துதிறனை விடக் குறைவாகவே இருக்கும். இணக்கம் காரணமாக அயனிகளின் எண்ணிக்கை குறைவதால், தொகைசார் பண்பான சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் எதிர்பார்த்ததைவிடக் குறைவாக உள்ளது. மேலும், சவ்வூடு பரவலழுத்தம், உறைநிலைத் தாழ்வு ஆகிய பண்புகளின் அடிப்படையில் கணக்கிடும்போது, கூழ்ம மின்பகுளிகளின் மூலக்கூறெடை மிக அதிகமாக உள்ளது.

மிகநீர்த்த கரைசல்களில், அயனிக் கூட்டமைப்பு கலைந்து தனி அயனிகளாகும். அயனிக் கூடு அமைவதற்குத் தேவையான குறைந்த பட்சச் செறிவு, நிலைமாறு கூட்டமைப்புச் செறிவு (Critical micellization Concentration - c.m.c.) எனப்படும். இந்தச் செறிவைக் காட்டிலும் குறைந்த செறிவுகளில் தனித்தனி அயனிகளாவும், அதனினும் உயர்ந்த செறிவுகளில் இணக்கம் அடைந்த பல்கூட்டமைப்புத் துகளாகவும் இருக்கும். எனவே, அயனிகளுக்கிடையே ஏற்படும் இணக்கம் ஒருமீள் செயலாகும்.

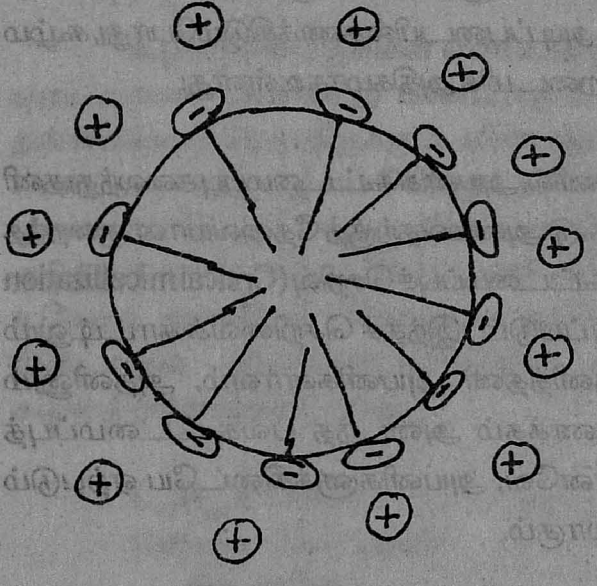
தம்முடைய பால்மமாக்கும் திறனாலும், அழுக்கு நீக்கும் பயனாலும் கூழ்ம மின்பகுளிகள் முக்கியத்துவம் பெறுகின்றன.

சோப்பின் அழுக்கு நீக்கும் திறன்

சோப்பு என்பது பாமிட்டிக் அமிலம், ஸ்டியரிக் அமிலம், ஒலீயிக் அமிலம் போன்ற உயர் கொழுப்பு அமிலங்களின் சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் உப்பாகும். இது நுரை தரவல்லது. அழுக்கு நீக்கப் பயன்படுத்தப்படும். சோப்பின் மூலக்கூறு எடையைத் தொகைசார் பண்புகளின் அடிப்படையில் கணக்கிடும்போது மிக அதிகமாக இருப்பதாலும், கூழ்மநிலையிலிருந்தாலும் சோப்புக் கரைசல் மின் கடத்து திறனைப் பெற்றிருப்பதாலும், அது ஒரு கூழ்ம மின்பகுளி என்றறியலாம்.

நீர்த்த கரைசலில் சோப்பு காரஉலோக நேர்மின் அயனியாகவும், கொழுப்பு அமில எதிர்மின் அயனியாகவும் பிரிகை அடைகிறது.

$$RCOONa \rightarrow RCOO^{-} + Na^{+}$$



எதிர்மின் அயனியின் கார்பாக்சிலேட்டுபகுதிநீரைக் கவரும் தன்மையும், ஹைட்ரோ கார்பன் பகுதி நீரை வெறுக்கும் தன்மையும் பெற்றுள்ளன. போதுமான அளவு செறிவில், பத்திற்கும் மேற்பட்ட எதிர்மின் அயனிகள் ஒன்று சேர்ந்து அயனிக் கூட்டமைப்பை ஏற்படுத்துகின்றன. இக் இக்கூடுகளில், ஹைட்ரோ கார்பன் பகுதி உட்புறத்திலும், மின்னேற்றமடைந்த பகுதி மேற்புறத்திலும் அமைந்துள்ளன.

கூழ்மத்துகளின் உரு அளவைப் பெற்றுள்ள அயனிக்கூடுகளும் நேர்மின் அயனிகளும் மின்புலத்தில் கட்டுப்பாடற்று இயங்குகின்றன.

சோப்பின் இரண்டு இன்றியமையாப் பண்புகளின் காரணமாக, அவை அழுக்கை நீக்கப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

1. சோப்பு ஒரு புறப்பரப்புச் செயல்திறன் பெற்ற பொருள். எனவே, நீரின் மேற்பரப்பு இழுவிசையைக் குறைத்து, அழுக்கடைந்த பகுதியை நீர் நனைக்க உதவுகிறது.

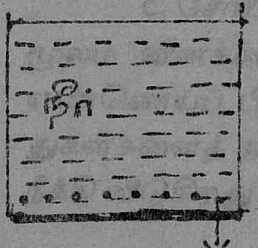
2. சோப்பு ஒரு சிறந்த பால்மமாக்கி. எனவே எண்ணெய்ப் பிசுக்கைப் பால்மமாக மாற்றி நீக்குகிறது.

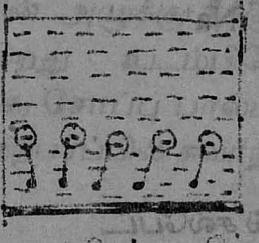
துணிகளிலும், பொருட்களின்மீதும், உடம்பிலும் படியும் எண்ணெய்ப் பிசுக்குகளும் தூசிகளும் நீர் வெறுக்கும் தன்மை உடையவை. எனவே அதிக புறப்பரப்பு இழுவிசை கொண்ட நீரால் இவை நனைக்கப்படுவதில்லை. எனவே வெறும் நீரால் மட்டும் அழுக்கை நீக்க முடியாது. சோப்பை நீரில் கரைத்தால் உண்டாகும் எதிர்மின் அயனியின் நீர் வெறுக்கும் பகுதி எண்ணெய்ப் பிசுக்கு அல்லது அழுக்கின் மீது ஊன்றிக் கொள்ளும். அதன் நீர் விரும்பும் பகுதி நீரை நோக்கி நீண்டிருக்கும்.

$C_{17}H_{35}COO^{\ominus}$ அயனி -

நீர் வெறுக்கும் பகுதி

நீர் விரும்பும் முனை





சோப்பின் எதிர் மின் அயனி அழுக்கில் ஊன்றுதல்

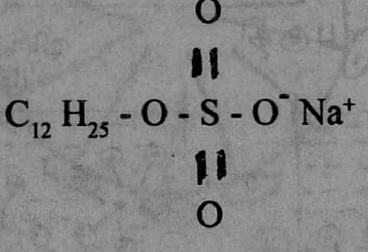
இவ்வாறாக சோப்பு, நீருக்கும் அழுக்கிற்கும் இணைப்பாகச் செயல்பட்டு, துணியின் பரப்பில் பற்றிக் கொண்டிருக்கும் அழுக்கை நீக்கி வெளிப்படுத்துகிறது. பின் சோப்பு பால்மமாக்கியாகச் செயல்பட்டு எண்ணெய்ப் பிசுக்கை நீரில் பால்மமாக்குகிறது. பலமுறை நீரில் அலசிக் கழுவப்பட்டதும் அழுக்கு முற்றிலும் நீங்குகிறது.

சோப்புகள் சிறந்த அழுக்கு நீக்கிகள். எனினும், அவை அமிலக் கரைசலிலும், கடின நீரிலும் சரியாகச் செயல்படுவதில்லை. அமிலக் கரைசலில் கொழுப்பு அமிலங்கள் வீழ்படிவாகும். கடினநீரிலும் சோப்பின் கால்சியம் மற்றும் மெக்னீசியம் உப்புகள் வீழ்படிவாகும்.

இக்குறைகளைக் களையும் பொருட்டு, தற்காலத்தில் சோப்புகளல்லாத சலவைக் கட்டிகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இவை சல்பானிக் அமிலங்களின் சோடியம் உப்பாகும்.

$$RSO_3\,Na \rightarrow RSO^-_3 + Na^+$$

சோடியம் லாரைல் சல்போனேட், சோடியம் டோடெக்கைல் பென்சீன் சல்பொனேட் ஆகியவை இதற்கு எடுத்துக் காட்டுகள்.



சோடியம் டோடெக்கைல் சல்பேட்

கூழ்மங்களின் பயன்பாடுகள்

மருத்துவப் பயன்கள்

a. கூழ்ம நிலையிலுள்ள மருந்துகளை உடலுறுப்புகள் எளிதில் ஏற்றுக் கொண்டு சிறந்த பலன்களைத் தருகின்றன.

b. கூழ்மப் பிரிப்பினால் இரத்தத்திலுள்ள மாசுகள் நீக்கப்படும்.

2. தொழில் துறையில் பயன்பாடுகள்

a.குடிநீரைத் தூய்மைப்படுத்த படிக்காரம் சேர்க்கப்படும். அதிலுள்ள Al^{3+} அயனிகள் நீரில் கூழ்ம நிலையிலுள்ள மாசுகளைத் தோய வைக்கும்.

b.தோலைப் பதனிடுதல் என்பது தோலை வலுப்படுத்துவதாகும். தோலில் கூழ்ம நிலையிலுள்ள புரதம், டேனின் என்னும் கரிமச் சேர்மத்தால் தோய்தலுக் குட்பட்டுக் கடினமாகிறது. டேனின் எதிர்மின் தன்மையுடைய கரைசாலாகும். தோலிலுள்ள புரதம் நேர்மின் தன்மையுடைய களியாகும். டேனினுக்குப் பதிலாகக் குரோமியம் உப்புகளையும் பயன்படுத்தலாம். குரோமியத்தால் பதப்படுத்தினால், தோல் மிருதுவாகவும் பளபளப்பாகவும் இருக்கும்.

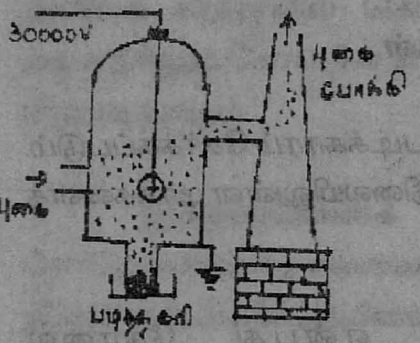
c. சோப்புகளின் அழுக்கு நீக்கும் திறன் பால்மமாக்கல் மூலம் விளக்கப்படுகிறது. உடம்பிலோ துணியிலோ உள்ள எண்ணெய்ப் பிசுக்கை, சோப்பு பால்மமாக்குகிறது. அழுக்குத் துகள்களைத் தன் மேற்பரப்பில் கவர்ந்து, நீரில் அலசும்போது நீக்கி விடுகிறது.

d.ரப்பர் கரைசாலில் துகள்கள் எதிர்மின் சுமையுடையன. சல்பருடன் சூடு செய்தால் வலுவூட்டமடையும். கந்தக

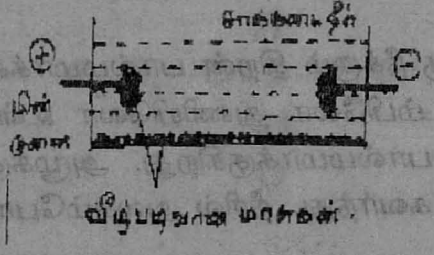
வலுவூட்டமடைந்த ரப்பரை சக்கரங்கள், குழாய்கள் செய்யப் பயன்படுத்தலாம்.

e.புகையிலிருந்து கரியை நீக்குதல்

காற்றுக் கரைசாலாக உள்ள புகை எதிர்மின் சுமையுடைய துகள்களை உடையது. தொழிற் சாலையிலிருந்து வெளி வரும் புகையை வளிமண்டலத்தில் செலுத்துமுன் அதிலுள்ள கரியை நீக்குவதற்கு காட்ரெல் வீழ் படிவாக்கி பயன்படுத்தப் படுகிறது. உயர்மின் அழுத்தத்தில் நேர்மின் முனையால் கவரப்படும், கரித் துகள்கள் மின்னிறக்கமடைந்து அடியில் படிகின்றன. மாசு நீங்கிய புகையானது புகைபோக்கி வழியே வெளிச் செல்கிறது. மின் முனைக்கவர்ச்சியின் அடிப்படையில் இந்தக் கரிநீக்கி இயங்குகிறது.



f. சாக்கடை நீரில் அழுக்குத் துகள்கள் நீரில் கூழ்ம நிலையில் பரவியுள்ளன. இத்துகள்கள் மின்னேற்றமுடையன. எனவே உலோக மின்முனைகள் பொருத்தப்பட்ட பெரிய தொட்டிகளுள் சாக்கடை நீரைச் செலுத்தினால், அழுக்குத் துகள்கள் மாறு மின்முனைக்குச் சென்று மின் சுமையை இழந்து வீழ்படிவாகும். தெளிந்த நீர்ப் பகுதி பாசனத்திற்கும், வண்டல் பகுதி உரமாகவும் பயன்படும்.



g. மண்பாண்டத் தொழில்

களிமண் என்பது அலுமினியம் சிலிகேட்டும் இரும்பு ஹைட்ராக்ஸைடும் கரிமக் கூழ்மங்களுடன் கலந்த களியாகும். கூழ்மப் பொருட்கள் இருப்பதால் களிமண் நெகிழும் தன்மை, நீரேற்றமடைதல், கூழ்மமாக்கல் போன்ற பண்புகளைப் பெற்றுள்ளது.

h. சாயத் தொழிற்சாலை

துணி இழைகள் களி அமைப்பை உடையன. சாயங்களும் நிறம் ஊன்றிகளும் கூழ்மங்களாகும்.

i. புகைப்படத் தொழிலில்

ஜெலாட்டின் பால்மத்தில் பரவிய நுட்பமான சில்வர் புரோமைடு துகள்கள், புகைப்படச் சுருள்கள், தாள்கள் முதலியவற்றில் பயன்படுத்தப்படும்.

3. இயற்கையில் கூழ்மங்கள்

a. மண்வளம்

தாவரங்களும் கரைசால் நிலையிலுள்ள உணவையே எளிதாக உட்கொள்ளுகின்றன. எனவே தழை, சாணம் முதலியவற்றைக் கொண்ட கூழ்மநிலையிலுள்ள மண்ணே தாவர வளர்ச்சிக்கு உகந்ததாகும்.

b. மழை

மேகம் என்பது சிறிய நீர்த்துளிகள் காற்றில் பரவியுள்ள கூழ்மமாகும். இச்சிறு துளிகள் இணைந்து பெரிதாகி, புவி

ஈர்ப்பினால் மழையாகி மண்ணில் பொழிகின்றன. சில சமயங்களில் மாறு மின்சுமைகளை உடைய மேகங்கள் பொருதலால், தோய்தல் மூலமும் மழை தோற்றுவிக்கப்படலாம். மின்னேற்றப்பட்ட மணல் துகள்கள், மேகத்தினின்றும் மாறுபட்ட மின்னேற்றமுடைய கூழ்மக் கரைசால் ஆகியவற்றை மேகத்தின் ஊடே தூவினால் செயற்கையாய் மழையை வருவிக்க முடியும்.

C. நீலவானம்

வளி மண்டலத்திலுள்ள தூசித் துகள்கள் நீலநிற ஒளியைச் சிதறச் செய்யும். ஆகவே வானம் நீலநிறமாக உள்ளது.

d. இரத்தம்

எதிர் மின்னேற்றமுடைய அல்புமின் துகள்கள் பிரிகை நிலையாக இருக்கும் கூழ்மமாகும் இரத்தம். எனவே, குருதிப் பெருக்கைத் தடுக்க, படிக்காரத்தையும் பெரிக் குளோரைடையும் பயன்படுத்தலாம். Al^{3+}, Fe^{3+} ஆகிய அயனிகள் இரத்தத்தை உறையச் செய்யும்.

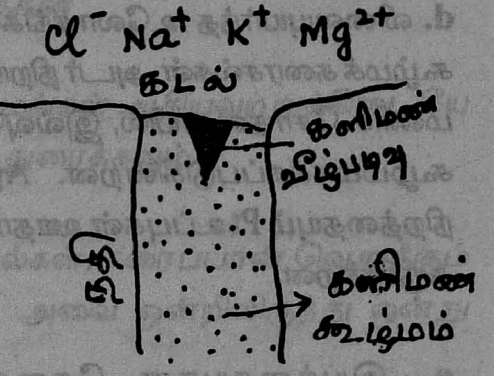
e. வால் நட்சத்திரங்கள்

வால் நட்சத்திரங்கள் மிக அதிக விரைவுடன் நகர்ந்து செல்கையில், நுண்ணிய திண்மத் துகள்களைக் காற்றில் பரவச் செய்யும். இவை ஒளியைச் சிதறச் செய்து டிண்டால் கூம்பாகக் கண்ணுக்குப் புலப்படும். இதையே நட்சத்திரத்தின் வால் என்கிறோம்.

f. ஆற்றின் கழிமுக நடுவரங்கம் (delta)

நதிநீரில் களிமண் கூழ்ம நிலையில் பரவியுள்ளது. கடல்நீரில் பல மின்பகுளிகள் கரைந்துள்ளன. ஆறுகடலில் வந்து கலக்கு

மிடத்தில் கடலிலுள்ள மின் பகுளிகளால் ஆற்றிலுள்ள களிமண் கூம்மம் வீழ்படிவாகி மண்ணில் படியும். இதனால் ஆற்றின் கழிமுக நடுவரங்கத்தில் செழிப்பான மணற்பகுதி இருக்கும்.



g. பால், வெண்ணெய், தயிர் போன்ற பல உணவுப் பொருட்கள் கூம்ம நிலையில் உள்ளன.

4. பகுப்பாய்வில் பயன்பாடுகள்

a. பருமனறி பகுப்பாய்வு

நீர்கவர் கூழ்மங்கள் உடனிருந்தால், ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்திற்கும் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுக்கும் இடையிலான தரம் பார்த்தலில் முடிவுப் புள்ளி மாறும். சில்வரை வீழ்படிவாக்கித் தரம் பார்த்தல் முறையில் அளவிடும்போது மேற்பரப்பில் கவரப்படுதல் தத்துவம் பயன்படுகிறது.

b. எடையறி பகுப்பாய்வு

வீழ்படிவுத் துகள்கள் போதுமான அளவு பெரிதாக இருந்தால்தான் வடிகட்டல் எளிதாகும். உடன் வீழ்படிவாதலையும் முன் வீழ்படிவாதலையும் தவிர்க்க மிகவும் நீர்த்த கரைசலை சூடான நிலையில் பயன்படுத்த வேண்டும்.

c. பண்பறி பகுப்பாய்வில், பல வீழ்படிவுகள் படியாமல் தடுக்குமாறு உடனிருக்கும் கரிமப் பொருட்கள் காப்புக் கூழ்களாகச் செயல் படலாமாதலால், கரிமப் பொருட்கள் நீக்கப்பட வேண்டும்.

d. விலையுயர்ந்த உலோகங்களான Pt, Au, Ag போன்றவற்றின் கூழ்மக் கரைசல்கள் அடர் நிறங்களைப் பெற்றிருக்கும். போராக்ஸ் மணிச் சோதனையில், இவ்வுலோகங்களின் நீர்த்த கரைசல்கள் கூழ்மமாக்கப்படுகின்றன. Ag உப்புகள் மஞ்சள் கலந்த நீல நிறத்தையும் Pt உப்புகள் ஊதா நிறத்தையும் உடைய மணிகளைத் தருகின்றன.

e. இயற்கையான தேனை செயற்கைத் தேனிலிருந்து வேறுபடுத்த லே சோதனை (Ley's test) பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதில் தேன்துளிகள் அமோனியா கலந்த $AgNO_3$ கரைசலில் சேர்க்கப்படுகின்றன. உலோக சில்வர் உண்டாகும், தேன் தூயதெனில், அல்புமினால் சூழப்பட்ட உலோக சில்வர் சிவந்த மஞ்சள் நிறம் பெற்றிருக்கும், போலித் தேன் மஞ்சள் அல்லது பச்சை வீழ்படிவைத் தரும்.

5. பிற பயன்கள்

a. தாவரங்கள் எளிதில் உறிஞ்சித் துய்க்கக்கூடிய பொருட்களைக் கூழ்ம நிலையில் பெற்றுள்ள மண் செழிப்புடையதாகும்.

b. போர்க்களங்களில் கூழ்ம TiO_2 துகள்களைக் காற்றில் சிதற வைத்து புகைத் திரைகள் உண்டாக்கப்படுகின்றன.

c. உலோகவியலில் கூழ்மங்களின் பயன்கள் எண்ணிறந்தன. கூழ்மப் பொருட்கள் உடனிருத்தலால், உலோகக் கலவைகளின் பண்புகளும் மாறுதலடையும்.

d. சல்பைடு தாதுக்களை அடர்வு செய்யும் நுரைமிதப்பு முறையில் சேர்க்கப்படும் எண்ணெய்த் துளிகள் பால்மமாகிச் செயல்படுகின்றன.

வினாக்கள்

1. கரைசல்கள், தொங்கல்கள், கூழ்மங்கள் ஆகியவற்றுக்கிடையே உள்ள வேறுபாடுகளைத் தொகுத்துரைக்கவும்.

2. கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்கள், கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்கள் என்பன யாவை? அவை ஒன்றிலிருந்து ஒன்று எவ்வாறு வேறுபடுகின்றன?

3. கரைப்பான் வெறுக்கும் கூழ்மங்களின் பண்புகள் எந்த விதத்தில் உண்மைக் கரைசல்களின் பண்புகளை ஒத்திருக்கின்றன? எந்த விதத்தில் வேறுபடுகின்றன?

4. கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்களைத் தயாரிக்கும் பலவகை முறைகளைக் கூறுக.

5. குறிப்பு வரைக

    1. பிரெடிக் மின்பிரிகைமுறை
    2. கூழ்மமாக்கல்
    3. கூழ்மப் பிரிவு
    4. நுண் வடிகட்டல்

6. கூழ்மங்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படும் வேதிமுறைகள் யாவை?

7. காரணம் கூறுக: அயனிகள் உடனில்லாதபோது கரைப்பான் விரும்பும் கூழ்மங்களின் நிலைப்புத் தன்மை குறைவு. அயனிகளைச் சேர்ப்பது கூழ்மத்தை நிலைப்படுத்துகிறது.

8. கரைசால்களின் ஒளிசார் பண்பு பற்றி விளக்குக.

9. டிண்டால் விளைவு என்றால் என்ன?

10. கூழ்மங்களில் ஏன் பிரௌனியன் சலனம் காணப்படுகிறது?

11. துகள்கள் மின்னேற்றமடைவதற்கான காரணங்கள் யாவை?

12. காரணம் கூறுக: As_2S_3 கூழ்மக் கரைசால் எதிர் மின்னேற்றத்தைப் பெற்றுள்ளது. ஆனால் $Fe(OH)_3$ கூழ்மக் கரைசாலோ நேர் மின்னேற்றமுடையது.

13. ஸீட்டா மின்னழுத்தம் என்றால் என்ன?

14. கூழ்மங்களின் மின்முனைக் கவர்ச்சி, மின்வழி ஊடு பரவுதல் பற்றிக் குறிப்பு வரைக.

15. மின்வழி சவ்வூடு பரவுதல் எவ்வாறு நிகழ்த்தப்படுகிறது? அதன் பயன்கள் யாவை?

16. டானன் சவ்வுச் சமநிலை பற்றி விளக்கம் தரவும்

17. சிறுகுறிப்பு வரைக

i) மின் சமநிலைப் புள்ளி
ii) ஹார்டி-ஷீல்ஸ் விதி
iii) ஹாஃப் மெய்ஸ்டர் வரிசை
iv) தங்க எண்

18. கூழ்மங்களின் நிலைப்புத் தன்மையைப் பாதிக்கும் காரணக் கூறுகளை ஆராய்க.

19. காக்கும் கூழ் என்றால் என்ன? அது எவ்வாறு செயல்படுகிறது?

20. பால்மம் என்றால் என்ன? அவற்றின் பயன்கள் யாவை? பால்மங்களின் வகைகள் யாவை?

21. களிகள் என்பவை யாவை? அவை எவ்வாறு தயாரிக்கப்படுகின்றன? அவற்றின் முக்கிய பண்புகள் மற்றும் பயன்கள் பற்றி விவரிக்கவும்.

22. i) களி உப்புதல் ii) களியின் அழுகை iii) களி-கரைசால் மாற்றம் ஆகியவற்றை விளக்குக.

23. கூழ்மமின் பகுளிகள் என்றால் என்ன?

சோப்பின் அழுக்கு நீக்கும் திறனைப் பற்றி சிறுகுறிப்பு வரைக.

24. பகுப்பாய்வில் கூழ்மங்கள் எவ்வாறு பயன்படுகின்றன?

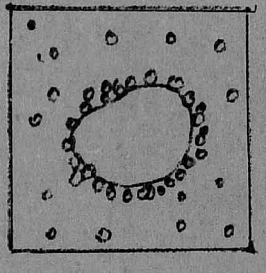
25. புகைக்கரியை நீக்குதல், சாக்கடை நீரை தூய்மைப்படுத்தல், செயற்கை மழை வருவித்தல் ஆகியவற்றில் கூழ்மங்களின் எந்தப் பண்புகள் பயன்படுகின்றன?

திருமதி. சுதா சௌந்திரபாண்டியன்

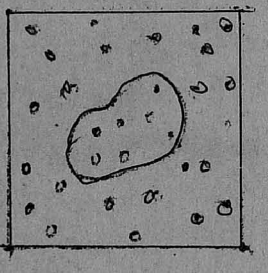
12. பரப்பு ஊன்றுகை
(Adsorption)

ஒரு திரவத்தின் புறப்பரப்பில் சமன்செய்யப்படாத விசைகளால், ஓர் இழுவை நிலை நிலவும். அது போலவே திண்மத்தின் மேற்பரப்பிலும் எஞ்சிய விசைகள் அல்லது நிறைவுறாத இணைதிறன்கள் உள்ளன. இவற்றின் காரணமாக, ஒரு திண்மத்தின் புறப்பரப்பு, தன்னுடன் தொடுநிலைக்கு வரும் வாயு அல்லது திரவ மூலக்கூறுகளைத் தன்பால் ஈர்த்து, தன்மீது ஊன்றித் தங்கச் செய்யும். புறப்பரப்பில் நிகழும் இச்செயல் பரப்பு ஊன்றுகை அல்லது பரப்புக் கவர்ச்சி எனப்படும். கவரப்படும் மூலக்கூறுகள் கவரும் பொருளின் உட்பரப்பிற்குள் ஊடுருவிச் செல்லாது, புறப்பரப்பில் மட்டுமே செறிந்து காணப்படும்.

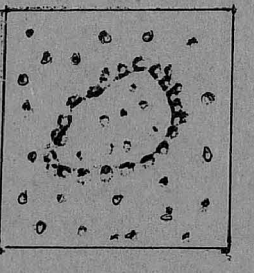
ஆனால், கவரப்படும் பொருள் கவரும் பொருளின் உட்புகுந்து அதனுள் முழுமையாகப் பரவி இருக்கும் செயல் உறிஞ்சுதல் எனப்படும்.



புறப்பரப்பூன்றுகை



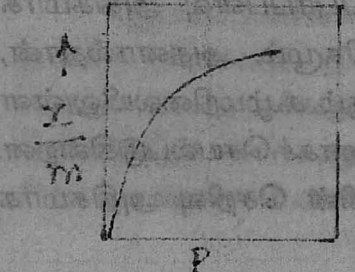
உறிஞ்சுதல்

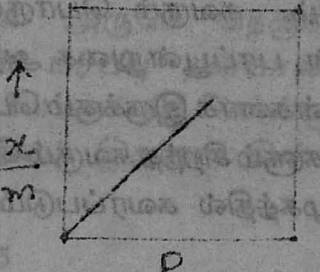


ஊன்றுதலும் உறிஞ்சுதலும்

மேற்பரப்பூன்றுகைக்கும் உறிஞ்சுதலுக்கும் இடையே உள்ள வேறுபாடுகள்

புறப்பரப்பூன்றுகை	உறிஞ்சுதல்
1. திண்மத்தின் புறப்பரப்பு நோக்கிக் கவரப்படும் மூலக் கூறுகள், பரப்பில் மட்டுமே தங்கும். எனவே இது ஒரு புறப்பரப்பில் நிகழும் செயலாகும்.	திண்மத்தை நோக்கிக் கவரப்-படும் மூலக்கூறுகள் திண்மத்தின் உட்பகுதியினுள்ளும் ஊடுருவி நிறைந்து பரவும். எனவே இது பொருளில் முழுவதுமாக நிகழும் செயலாகும்.
2. திண்மத்தின் புறப் பரப்பின் அண்மையில் கவரப்படும் பொருளின் செறிவு மிகுந்து காணப்படும்.	திண்மத்தின் உட்பகுதியிலும் செறிவு சமமாகப் பரவி இருக்கும்.
3. மிக விரைவாகச் சமநிலை எய்தப்படும்.	மெதுவாகவே சமநிலை எய்தப்படும்.
4. ஓரலகு நிறையுள்ள கவரும் பொருள் மீது கவரப்படும் பொருளின் நிறை (x/m), வெப்பநிலை மாறா நிலையில், அழுத்தத்-திற்கு எதிராக வரையப்படும் சம வெப்பநிலைக்கோடு கீழ்க்கண்டவாறு அமையும்.	x/m, P ஆகியவற்றுக்கிடையே-வரையப்படும் சமவெப்பநிலைக் கோடு கீழ்க்கண்டவாறு அமையும். பரப்பூன்றுகையைப் போல் வளைகோடாக இராது; இது நேர்கோடாக அமைகிறது





எடுத்துக்காட்டுகள்

1. நீராவியை நீரற்ற $CaCl_2$ உறிஞ்சும்; சிலிக்கா களி மேற்பரப்பில் கவரும்.

2. NH_3 நீரினுள் உறிஞ்சப்படும்; கட்டைக்கரி மீது பரப்பூன்றும்.

3. சர்க்கரைக் கரைசலில் செயல்திறன் ஊட்டப்பட்ட கரியை (activated charcoal) இட்டால், அதிலுள்ள நிறமியை அது மேற்பரப்பில் கவர்ந்து கொண்டு, சர்க்கரையை நிறமற்றதாக்கும்.

4. அவ்வாறே, சாயக் கரைசலுடன் விலங்குக்கரியைச் சேர்த்துக் குலுக்கி வடிகட்டினால், வடிநீர் நிறமற்றதாக இருக்கும். சாயம் விலங்குக்கரியின் புறப்பரப்பில் ஊன்றிக் கொள்ளும்.

5. கடற்பாசியை நீரிலிட்டால், அது நீர் முழுமையையும் தன்னுள் உறிஞ்சிக் கொள்ளும்.

வரைவிலக்கணங்கள்

பரப்பு ஊன்றுகை நிகழும் பரப்பை உடைய பொருள் கவரும் பொருள் (adsorbent) எனப்படும். கவரும் தன்மையுடைய பொருளின் மேற்பரப்பில் குவிந்து ஊன்றிக் கொள்ளும் பொருள், கவரப்படும் பொருள் (adsorbate) எனப்படும். தொடுநிலையிலுள்ள இருநிலைமைகளைப் பிரித்து, பரப்பில் கவரப்படும் மூலக்கூறுகள் குவிவதற்கு இடமளிக்கும் பரப்பு இடைமுகம் (interface) எனப்படும். கவரும் பொருளின் புறப்பரப்பளவு அதிகமாக இருப்பின், பரப்பூன்றுகை அதிகமாக நிகழும். அதனால்தான், நுண்துகள்களாக இருக்கும் பொருட்களும், கூழ்மநிலையிலுள்ள பொருட்களும் சிறந்த கவரும் பொருட்களாகச் செயல்படுகின்றன. இடை முகத்தில் கவரப்படும் பொருளின் செறிவு அதிகமாக

இருந்தால் நேர்ப் பரப்பூன்றுகை (positive) என்றும், இடைமுகத்தில் கவரப்படும் பொருளின் செறிவு குறைவாக இருந்தால் எதிர்ப்பரப்பூன்றுகை (negative) என்றும் கூறப்படும். பொருளின் பரப்பில் கவரப்பட்ட பொருள் அக்கவர்ச்சியிலிருந்து விடுபட்டு பரப்பை விட்டகன்று நீங்குதல் ஊன்றுகை நீக்கம் (desorption) எனப்படும். பரப்பூன்றுகை நிகழும் அதே நேரத்தில், பரப்பைக் கடந்து, பொருளின் உட்புறத்தே உறிஞ்சப்படுதலும் நிகழலாம். பரப்பூன்றுகை, உள்ளுறிஞ்சல் ஆகிய இரு செயல்களும் இணைந்து கவர்வு (sorption) எனப்படும். மோலார் பரப்பூன்றுகை வெப்பம் எனப்படுவது திண்மப்பரப்பில் 1 மோல் அளவு வாயு கவரப்படும் போது உமிழப்படும் வெப்பம்.

சிலிக்கா களி, Ni, Cu, Ag, Pt, Pd போன்ற உலோகங்கள், கூழ்மங்கள், இன்னபிற கவரும் பொருட்களாகும். He, Ne, O_2, N_2, NH_3 போன்ற வாயுக்களும், NaCl, KCl போன்ற கரைசல்களும் கவரப்படும் பொருட்களாகும்.

பரப்பூன்றுகை நிகழக் காரணம்

ஒரு திண்மத்தின் புறப்பரப்பில் புறப்பரப்பிழுவிசை கீழ்க்கண்ட காரணங்களால் ஏற்படும்.

i) திரவங்களில் நிகழ்வது போல், புறப்பரப்பில் உள்ள துகள்கள் உள்நோக்கி அதிகமாகக் கவரப்படுதல்;

ii) திண்மம் உடைந்து சிறு துகள்களாகும் போது ஏற்படும் புதிய பரப்புகளில், அணுக்களுக்கிடையே உள்ள பிணைப்புகளும் முறிவதால், பரப்பிலுள்ள அணுக்கள் நிறைவுறாத இணைதிறன்களைப் பெறுதல்.

இக்காரணங்களால் தன் அருகே நெருங்கும் பிற மூலக்கூறுகளைத் திண்மத்தின் பரப்பு தன்பால் கவரும். கவரப்பட்ட மூலக்கூறுகள் பரப்பில் ஊன்றிக் கொள்ளும்போது திண்மத்தின் பரப்பு ஆற்றல் குறையும். இதனால் திண்மம் அதிக நிலைப்புத்தன்மை அடையும்.

பரப்பு ஊன்றுகையின் வெப்ப இயக்கவியல்

ஒரு திண்மப் பரப்பில் ஊன்றுகை நிகழ்வது, ஒரு தன்னிச்சையான செயலாகும். ஒரு வாயு திண்மப் பரப்பில் கவரப்படும்போது, அதன் இயக்கம் கட்டுப்படுத்தப்படுகிறது. இதனால் வாயுவின் என்ட்ரோபி குறைகிறது. தன்னிச்சையான செயலாதலால், ஊன்றுகை நிகழும்போது, கட்டில்லா ஆற்றல் (free energy) குறைகிறது.

வெப்ப இயக்க இயலின் படி, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

ΔG - கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம். தன்னிச்சையான செயலுக்கு இது எதிர் குறியுடையது (- ve)

ΔS - என்ட்ரோபி மாற்றம். ஒழுங்கற்ற தன்மை குறைவதால், இதுவும் எதிர்க் குறியுடையது (- ve)

எனவே, $-T\Delta S$, நேர்க்குறியுடையது (+ ve)

ஆகவே, ΔH எதிர்க்குறி உடையதாகத்தானிருக்க வேண்டும். ΔH என்பது அமைப்பின் வெப்பத்தில் ஏற்படும் மாற்றம். இது எதிர்க்குறி மதிப்புடையதாகையால், பரப்பு ஊன்றுகை ஒரு வெப்பம் உமிழ்கின்ற செயலாகும்.

ΔG யின் மதிப்பு எதிர்க்குறியாக இருக்கும் வரையில், பரப்பூன்றுகை தொடர்ந்து நிகழும்.

$\Delta G = O$ ஆகும் போது,

$$\Delta H = T\Delta S.$$

$\Delta G = O$ ஆகும் நிலை சமநிலையாகும். இங்கு இந்நிலை பரப்பு ஊன்றுகைச் சமநிலை (adsorption equilibrium) எனப்படும்.

பரப்பூன்றுகையைப் பாதிக்கும் காரணக் கூறுகள்

1. கவரப்படும் பொருளின் தன்மை

எளிதில் கரையக் கூடியவையாகவும், எளிதில் திரவமாக்கப்படக் கூடியவையாகவும் உள்ள NH_3, HCl போன்ற வாயுக்கள் எளிதாகப் பரப்பில் கவரப்படும். பரப்பு ஊன்றுகைக்குத் தேவையான வாண்டர் வால்ஸ் விசைகள் நிரந்தர வாயுக்களான H_2, N_2, O_2 போன்ற வாயுக்களை விட, NH_3 போன்ற வாயுக்களிடம் மேம்பட்டுக் காணப்படுகின்றன. மேலும், எளிதில் திரவமாக்கப்படக்கூடிய வாயுக்களின் நிலைமாறு வெப்பநிலை, நிரந்தர வாயுக்களின் நிலைமாறு வெப்பநிலையை விட அதிகம். ஆகவே, கவரப்படும் வாயுவின் நிலைமாறு வெப்பநிலை அதிகமாக இருந்தால், பரப்பூன்றுகை அதிகமாக நிகழும்.

2. கவரும் பொருளின் தன்மை

கவரும் பொருளின் ஓரலகு நிறைக்கு எவ்வளவுக்கெவ்வளவு பரப்பு அதிகமாக உள்ளதோ, அவ்வளவிற்கவ்வளவு அதன் கவரும் திறன் அதிகமாக இருக்கும். இதை எடுத்துக்காட்ட, மூன்று ஒத்த ஜாடிகளில், ஒத்த நிற அடர்த்தி கொண்ட புரோமின் வாயு நிரப்பப்படுகிறது. முதல் சாடியில், ஒரு கட்டி (20 கி) செயல்திறனூட்டப்பட்ட கரி சேர்க்கப்படுகிறது. இரண்டாவதில் 20கி உடைந்த கரித் துண்டுகளும், மூன்றாவதில் 20கி கரிப்பொடியும் சேர்க்கப்படுகின்றன. சிறிது நேரம் கழித்து நோக்குங்கால், புரோமின் நிறம் மங்குதல், மூன்றாவது சாடியில் அதிகமாகவும், இரண்டாவதில் சற்றுக் குறைவாகவும், முதலாவதில் மிகக் குறைந்த பட்சமாகவும் இருக்கும்.

3. சோதனைச் சூழ்நிலை

பரப்பூன்றுகை ஒரு வெப்பம் உமிழும் வினையாகையால், குறைந்த வெப்பநிலையே அதற்கு ஆதரவாக இருக்கும். வெப்பநிலையை அதிகரித்தால் ஊன்றுகை குறையும். தேங்காய் ஓட்டுக் கரியின் வெப்பநிலையை - 29°C என்பதிலிருந்து - 78°C வெப்பநிலைக்குக் குறைத்தால் அதில் கவரப்படும் N_2 வாயுவின் கன அளவு 20 மிலி அளவிலிருந்து 45 மிலி அளவிற்கு (அதே அழுத்தத்தில்) உயரும்.

4. அழுத்தம்

கவரப்படும் பொருள் வாயுவாக இருந்தால், அதன் பகுதி அழுத்தம் அதிகரிக்கும் போது, அதன் ஊன்றுகை அதிகரிக்கும். இது லீ - சாட்லியர் தத்துவத்தின் அடிப்படையில் அமைந்துள்ளது. அழுத்தம் அதிகரித்தால் கன அளவுக் குறைப்புடன் நிகழும் மாற்றங்கள் ஆதரிக்கப்படும். தனி வாயுவின் கன அளவை விட, கவரப்பட்ட வாயுவின் கனஅளவு குறைவாகும். கவர்கின்ற பரப்பு பூரிதமடைந்து விட்டால், அதன் பின்னர் அழுத்தத்தை அதிகரிப்பதால் பெரும் மாற்றம் நிகழாது.

5. செறிவு

கவரப்படும் வாயுவின் அடர்த்தியை அதிகரித்தால், பரப்பூன்றுகை அதிகரிக்கும்.

திண்மப்பரப்பின் மீது வாயுக்கள் கவரப்படுதல்

ஒரு திண்மப் பரப்பின் மீது வாயுக்கள் கவரப்படுதல் இரு வழிகளில் நிகழலாம்.

i) இயற்பியப் பரப்பூன்றுகை (Physical adsorption)

திண்மத்தின் மீது வலுவற்ற வாண்டர் வால்ஸ் விசைகளால் வாயு கவரப்படும் செயல் இயற்பியப் பரப்பூன்றுகை எனப்படும். இயற்பியப் பரப்பூன்றுகைக்குக் காரணமாகும் பிற ஈர்ப்பு விசைகளாவன - கவரப்பட்ட மூலக்கூறின் நிரந்தர இருமுனை திருப்புத்திறன், முனைவாக்கம், சிதறல் விளைவுகள், குறுகிய விரிபரப்புக்குட்பட்ட விலக்கு விளைவுகள். இந்த வகைப் பரப்பூன்றுகையின் பரப்பூன்றுகை வெப்பம் மிகக் குறைவாகும். பொதுவாகக் குறைந்த வெப்பநிலையில் அல்லது செயலாற்றல் குறைந்த மந்தப் பரப்புகளின் மீது இயற்பியப் பரப்பூன்றுசை நிகழும். எடுத்துக்காட்டுகள்

1. கட்டைக்கரி மீது பல்வேறு வாயுக்கள் கவரப்படுதல்.

2. மைக்காவின் புறப்பரப்பில் N_2 வாயு கவரப்படுதல்.

ii) வேதிப் பரப்பூன்றுகை (Chemisorption)

வாயு மூலக்கூறுகளுக்கும் கவரும் பொருளின் பரப்பிற்குமிடையே வேதிப் பிணைப்பு ஏற்படுமானால், அது வேதிப் பரப்பூன்றுகையாகும். இச்செயலுக்கு பரப்பூன்றுகை வெப்பம் மிகவும் அதிகம். உயர் வெப்பநிலைகளிலும், செயல் திறனூட்டம் பெற்ற பரப்புகளின் மீதும் பெரும்பாலும் வேதிப்பரப்பூன்றுகை நிகழும் எடுத்துக்காட்டுகள்.

1. நுண் துகளாக்கப்பட்ட நிக்கல் மீது எத்தில் ஆல்கஹால் ஆவி, திரவமாகி வடிதல்.

2. டங்ஸ்டன் மீது ஆக்ஸிஜன் கவரப்படுதல்.

3. நிக்கல் மீது ஹைட்ரஜன் கவரப்படுதல்.

இயற்பியப் பரப்பூன்றுகையின் தனித்தன்மைகள்

1. தனிவகைத் தேர்வின்மை (Non - Specificity)

எந்தத் திண்மப்பரப்பும் குறிப்பிட்ட ஏதேனும் ஒரு வாயுவை அதிகமாகக் கவர்தல் போன்ற தனிவகைத் தேர்வுத் தன்மை காட்டுவதில்லை.

2. வாயுவின் தன்மை

வாயு மூலக்கூறுகள் திரவமாகக் குளிர்விக்கப்படுவதற்கு வாண்டல் வால்ஸ் விசைகள் காரணமாக உள்ளன. வாயுவின் நிலைமாறு வெப்பநிலை அதிகமாக இருந்தால், அது எளிதாகத் திரவமாக்கப்படும்; எளிதாகப் பரப்பில் கவரப்படும். அறை வெப்பநிலையில், கரியின் மீது, - 119°C நிலைமாறு வெப்பநிலை கொண்ட ஆக்ஸிஜன் மிகக் குறைந்த அளவிலும், 132°C நிலைமாறு வெப்பநிலை கொண்ட அமோனியா, மிக அதிக அளவிலும் கவரப்படும்.

3. வெப்பநிலை

குறைந்த வெப்பநிலைகள் இயற்பியப் பரப்புக் கவர்ச்சியை ஆதரிக்கும். இச்செயலுக்கான கிளர்வாற்றல் ஏறக்குறைய பூஜ்யமாதலால், குறைந்த வெப்பநிலையில் வினைவேகம் பாதிக்கப்படுவதில்லை.

4. அழுத்தம்

அழுத்தத்தை அதிகரித்தால், பரப்புக் கவர்ச்சியும் அதிகரிக்கும். அழுத்தத்தின் மதிப்பு, நிலைமாறு அழுத்தத்தின் (P_c) மதிப்பை எட்டுகையில், பல்லடுக்குப் பரப்பூன்றுகை நிகழ ஆரம்பிக்கும்.

5. மீள் தன்மை

இது ஒரு மீள் செயலாகும். அழுத்தத்தைக் குறைப்பதாலும் வெப்பநிலையை அதிகரிப்பதாலும், கவரப்பட்ட வாயு பரப்பிலிருந்து விடுபட்டு நீங்கும்.

6. திண்மத்தின் பரப்பளவு

நுண்துகள்கள், கூழ் மத்துகள்கள் ஆகியவற்றைப் போன்று அகன்ற பரப்பு கொண்ட பொருட்கள் மீது அதிகமான பரப்பூன்றுகை நிகழும்.

7. பரப்பூன்றுகை வெப்பம்

இயற்பியப் பரப்பூன்றுகையின் போது உமிழப்படும் வெப்பம் குறைவான அளவேயாகும். (20 - 40 KJ / mole).

8. சம அழுத்தக் கோடு

கவரப்பட்ட பொருளின் அளவிற்கும் (x/m) வெப்பநிலைக்குமிடையே சமநிலை அழுத்தம் மாறாநிலையில் வரையப்படும் வளைகோடு சம அழுத்தக் கோடு (isobar) எனப்படும். வெப்பநிலை உயரும்போது கவரப்பட்ட பொருளின் அளவு குறைவதைப் படம் காட்டுகிறது.

வேதிப் பரப்பூன்றுகையின் தனித் தன்மைகள்

1. தனிவகைத் தேர்வுப் பண்பு (Specificity)

கவர்கின்ற பரப்புடன் கவரப்படும் பொருள் வேதிப்பிணைப்பை ஏற்படுத்திக் கொள்ளும் வாய்ப்பு இருந்தால் மட்டுமே வேதிப்பரப்பூன்றுகை நிகழும்.

2. வாயுவின் தன்மை

கவர்கின்ற பொருளுடன் வினையில் ஈடுபட வல்ல வாயுக்கள் வேதிப் பரப்பூன்றுகைக்கு உள்ளாகும்.

3. அழுத்தம்

அழுத்தத்தை அதிகரித்தல் வேதிப்பரப்பு ஊன்றுகையை ஆதரிக்கும்.

4. வெப்பநிலை

வெப்பம் உமிழும் வகையைச் சேர்ந்த இச்செயலுக்குக் குறைவான வெப்பநிலையே ஆதரவானதாகும். எனினும், இச்செயலின் கிளர்வாற்றல் அதிகமாதலால், குறைந்த வெப்பநிலையில் வினைவேகம் குறைவாக இருக்கும்.

5. மீள் தன்மை

பரப்பின் மீது வேதிச் சேர்மம் உண்டாகி விடுவதால், இச் செயல் ஒரு மீளாச் செயலாகும்.

6. பரப்பளவு

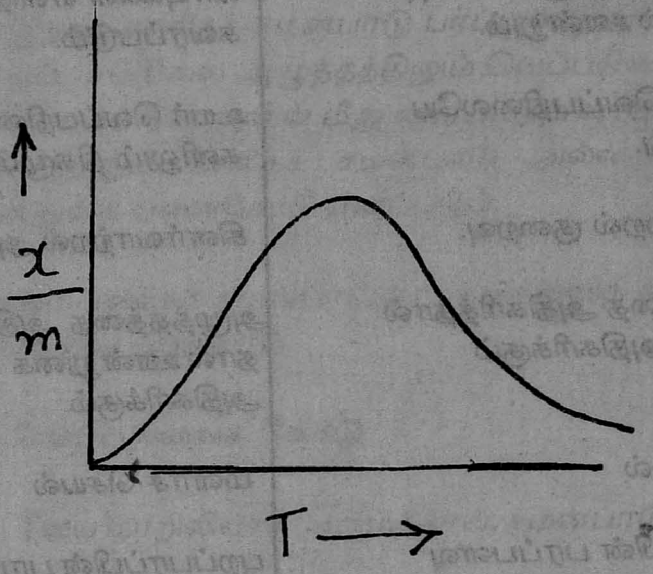
புறப்பரப்பின் அளவு அதிகரித்தால் அதன் மீது ஊன்றுகையும் அதிகரிக்கும்.

7. பரப்பூன்றுகை வெப்பம்

இச்செயலில் உமிழப்படும் வெப்பம் அதிக அளவுடையதாகும். (80 - 240 KJ / mole)

8. சம அழுத்தக் கோடு

கவரப்பட்ட பொருளின் அளவிற்கும் (x/m) வெப்பநிலைக்கும் இடையே, சம அழுத்தக் கோடு வரையப்படுகிறது.



வெப்பநிலை உயர்வுடன் முதலில் உயர்கின்ற கோடு, மேலும் வெப்ப நிலை உயரும் போது கீழிறங்குகிறது. வேதி வினைகளைப் போல், வேதிப் பரப்பூன்றுகைக்கும் கிளர்வாற்றல் தேவைப்படுகிறது. எனவே வெப்பநிலை உயர்வால், கவரப்படும் பொருளின் அளவும் அதிகரிக்கிறது. ஆனால் மேலும் வெப்பநிலை அதிகரித்தால் ஊன்றுகை நீக்கம் நடைபெறும். ஆதலால், வளை கோடு கீழிறங்குகிறது. ஊன்றுகை நீக்கமடைந்து பரப்பிலிருந்து, கவரப்பட்ட பொருளின் மூலக்கூறுகள் மட்டுமல்லாது, வேதிச் சேர்ம மூலக்கூறுகளும் (விளை பொருட்கள்) அகன்று செல்லும்.

இயற்பியப் பரப்பூன்றுகைக்கும் வேதிப் பரப்பூன்றுகை – க்கும் ஒப்பீடு

இயற்பியப் பரப்பூன்றுகை	வேதிப் பரப்பூன்றுகை
1. பொருட்களைக் கவர்வதில் தனி வகைத் தேர்வுத் தன்மை கிடையாது	குறிப்பிட்ட வாயுக்களை மட்டுமே தேர்ந்து கவரும் தன்மையுடையது.
2. எளிதாய் திரவமாக்கப்படும் வாயுக்களும், எளிதில் நீரில் கரையும் வாயுக்களும், எளிதில் மேற்பரப்பில் ஊன்றும்.	வேதிப் பிணைப்பு விளைவிக்க வல்ல வாயுக்கள் எளிதில் கவரப்படும்.
3. குறைந்த வெப்பநிலையே சாதகமானது.	உயர் வெப்பநிலை-களிலும் நிகழும்.
4. கிளர்வாற்றல் குறைவு.	கிளர்வாற்றல் அதிகம்.
5. அழுத்தத்தை அதிகரித்தால் ஊன்றுகை அதிகரிக்கும்	அழுத்தத்தை அதிகரித் - தால் ஊன்றுகை அதிகரிக்கும்.
6. மீள் செயல்	மீளாச் செயல்
7. புறப்பரப்பின் பரப்பளவு அதிகமானால் ஊன்றுகை அதிகரிக்கும்	புறப்பரப்பின் பரப்பளவு அதிகமானால் ஊன்றுகை அதிகரிக்கும்.
8. பல்லடுக்காய் கவரப்படும்	ஒற்றை மூலக்கூறு கனமுள்ள ஓரடுக்கு மட்டுமே உருவாகும்.
9. பரப்பூன்றுகை வெப்பம் குறைவு	பரப்பூன்றுகை வெப்பம் அதிகம்
10. வலுக்குறைந்த வாண்டர் வால்ஸ் விசைகளால் ஏற்படுவது	வலுவான வேதிப் பிணைப்பு மூலம் ஏற்படுவது.

பரப்பூன்றுகை வளை கோடுகள்

கவரும் பொருளின் மேற்பரப்பில் கவரப்படும் வாயுவின் அளவு அழுத்தத்தையும் வெப்பநிலையையும் சார்ந்தது. இதனைக் கணிதமுறைப்படி $x/m = f(P, T)$ என்று எழுதலாம் . . . . . (1)

x = பரப்பில் கவரப்பட்ட வாயுவின் அளவு
m = கவரும் பொருளின் நிறை
P = அழுத்தம்
T = வெப்பநிலை

இந்தக் கணிதச் சமன்பாடு பரப்பூன்றுகை வளைகோடு எனப்படும். சமநிலை அழுத்தத்திலும் வெப்பநிலையிலும், ஒரு கவரும் திண்மப் பொருளின் மீது கவரப்படும் வாயுவின் அளவை வெளிப்படுத்தும் கணிதச் சமன்பாடு அல்லது வரைபடம் பரப்பூன்றுகை வளைகோடு எனப்படும்.

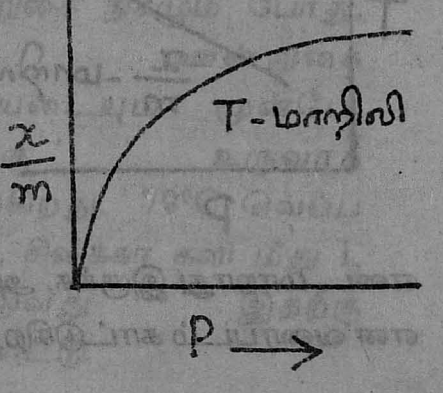
(1) என்னும் கணிதச் சமன்பாட்டை மூன்றுவித வரைபடங்கள் மூலம் தெளிவுபடுத்தலாம்.

(i) சம வெப்பநிலைக் கோடு

Tயை மாறிலியாக அமைத்தால், சமன்பாடு (1)

$x/m = f(P)$ (T - மாறிலி) . . . (2)

என்று மாறும். இச்சமன்பாடு, வெப்பநிலை மாறா நிலையில், அழுத்தத்திற்கேற்ப x/m மாறுவதைக் காட்டுகிறது. இந்தச் சமன்பாடும் வரைபடமும், வெப்பநிலை மாறா நிலையில், பரப்பூன்றுகை மீது அழுத்தம் ஏற்படுத்தும் பாதிப்பைக் காட்டும் சம வெப்ப நிலைக் கோடுகளாகும்.

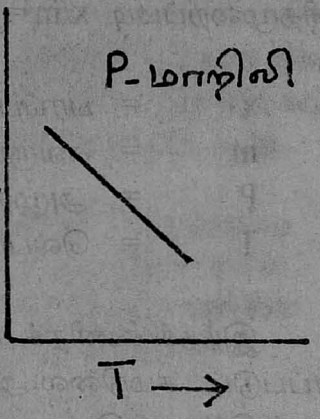


ii. சம அழுத்தக் கோடு

P யை மாறிலியாக அமைத்தால், சமன்பாடு (1)

$x/m = f(T)$ (P - மாறிலி) . . . (3)

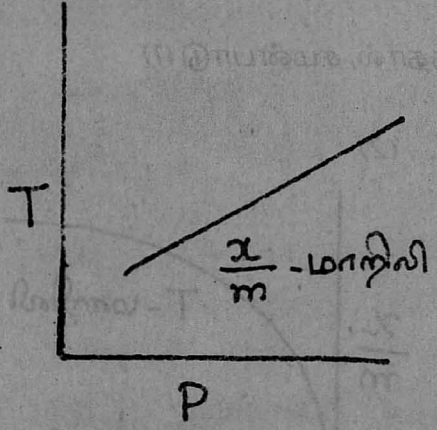
என்று மாறும். அழுத்தம் மாறா நிலையில், பரப்பூன்றுதல் மீது வெப்பநிலை ஏற்படுத்தும் மாற்றத்தைக் காட்டும் கணிதச் சமன்பாடும், வரைபடமும் சம அழுத்தக் கோடுகளாகும்.



iii. சம பொருள் திணிவுக் கோடு (Isostere)

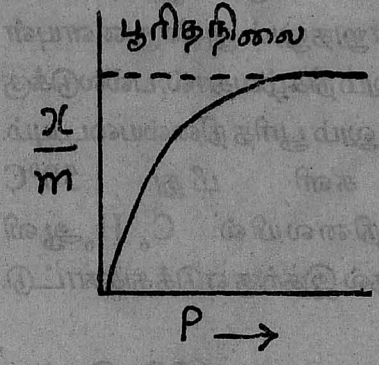
பரப்பில் கவரப்பட்ட வாயுவின் அளவு x/m மாறிலியாக அமைக்கப்படுகிறது.

$P = f(T)$ (x/m - மாறிலி) . . . (4)

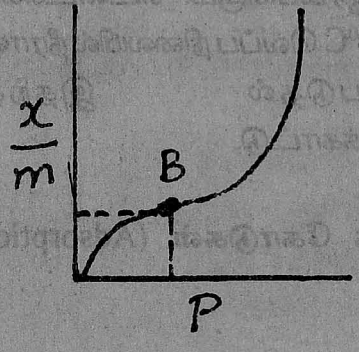


குறிப்பிட்ட அளவு பரப்பு ஊன்றுகைக்கு, வெப்பநிலைக்-கேற்ப அழுத்தம் மாறுவதைக் காட்டும் வரைபடம். வெப்ப நிலையை அதிகரித்தால், பரப்பூன்றுகை குறையும். எனவே, அதிக வெப்ப நிலையிலும், பரப்பில் ஊன்றப்பட்ட பொருளின் எடை மாறாது இருக்க, அழுத்தத்தையும் அதிகரிக்க வேண்டும் என வரைபடம் காட்டுகிறது.

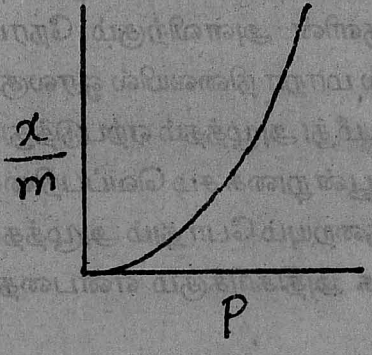
சமவெப்பநிலைக் கோடுகளின் வகைகள்



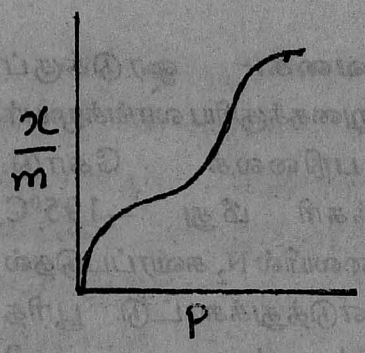
I வகை:- ஓரடுக்குப் பரப்பூன்றுகைக்குரிய லாங்மூயர் சமவெப்பநிலைக் கோடு. கட்டைக்கரி மீது —195°C வெப்பநிலையில் N_2 கவரப்படுதல் இதற்கு எடுத்துக்காட்டு. பூரித நிலைக்கப்பால், P அதிகரித்தாலும், x/m மாறாது.



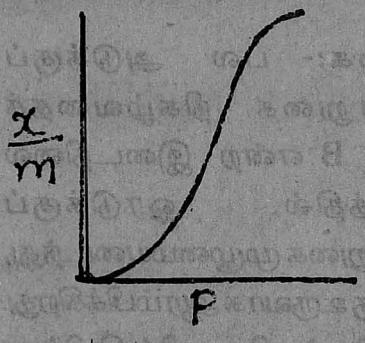
II வகை:- பல அடுக்குப் பரப்பூன்றுகை நிகழ்வதைக் குறிக்கும் B என்ற இடைநிலை அழுத்தத்தில், ஓரடுக்குப் பரப்பூன்றுகை முழுமையடைந்து, பல்லடுக்கு உருவாக ஆரம்பிக்கிறது. —195°C வெப்பநிலையில் சிலிக்கா களி மீது N_2 கவரப்படுதல் இதற்கு எடுத்துக்காட்டு.



III வகை: நுண்துளையுள்ள திண்மங்கள் மீது இயற்பியப் பரப்பூன்றுகை நிகழும் போது, ஓரடுக்கு ஊன்றுகை முழுமையடையும் முன்பே, பல்லடுக்கு உருவாக ஆரம்பிக்கிறது. 79°C வெப்ப நிலையில், சிலிக்கா களி மீது I_2 கவரப்படுவது இதற்கு எடுத்துக்காட்டு.



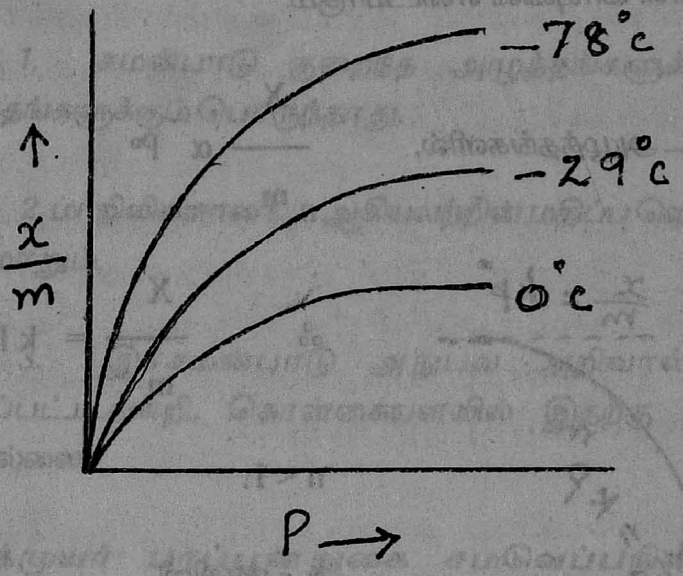
IV வகை: II வகையின் இரட்டிப்பு வடிவம். நுண்துளை உள்ள கவரும் பொருள் மீது இயற்பியப் பரப்பூன்றுதலும் நுண்துளையுள் உறைதலும் நிகழ்வதால், பல்லடுக்கு உருவாதலும் பூரித நிலையடையும். Fe_2O_3 களி மீது 50°C வெப்பநிலையில் C_6H_6 ஆவி ஊன்றுதல் இதற்கு எடுத்துக்காட்டு.



V வகை: ஆரம்பத்திலேயே பல அடுக்குகளாகப் பரப்பு ஊன்றுகை நிகழ ஆரம்பிக்கும். கட்டைக்கரி மீது 100°C வெப்ப நிலையில் நீராவி கவரப்படுதல் இதற்கு எடுத்துக்காட்டு.

பரப்பூன்றுகை சம வெப்பநிலைக் கோடுகள் (Adsorption Isotherms)

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், திண்மப் பரப்பின் மீது கவரப்படும் வாயுவின் அளவு, வாயுவின் அழுத்தத்தை அதிகரித்தால், அதிகரிக்கும் என்று அறியப்பட்டது. ஆனால், அழுத்தத்திற்கும் கவரப்படும் பொருளின் அளவிற்கும் நேரடி விகிதத் தொடர்பில்லை. வெப்பநிலை மாறா நிலையில் ஓரலகுப் பரப்பில் கவரப்படும் பொருளின் எடைமீது அழுத்தம் ஏற்படுத்தும் பாதிப்பைக் காட்டும் வரைபடம் பரப்பூன்றுகை சம வெப்பநிலை கோடுகள் எனப்படும். வெப்பநிலை குறையும் போதும் அழுத்தம் அதிகரிக்கும் போதும் பரப்பூன்றுகை அதிகரிக்கும் என்பதைக் கீழ்க்கண்ட வரைபடம் காட்டும்.



ஃப்ரூண்ட்லிஷ் சமவெப்பநிலைக் கோடு

ஒரு திண்மப் பரப்பின் மீது வாயு படர்தலை, அறை வெப்பநிலையில் ஆராயும் போது, மிகக் குறைந்த அழுத்த நிலைகளில், பரப்பூன்றுகை அழுத்தத்திற்கு நேர்விகிதத்தில் உள்ளதென்று காணப்பட்டது.

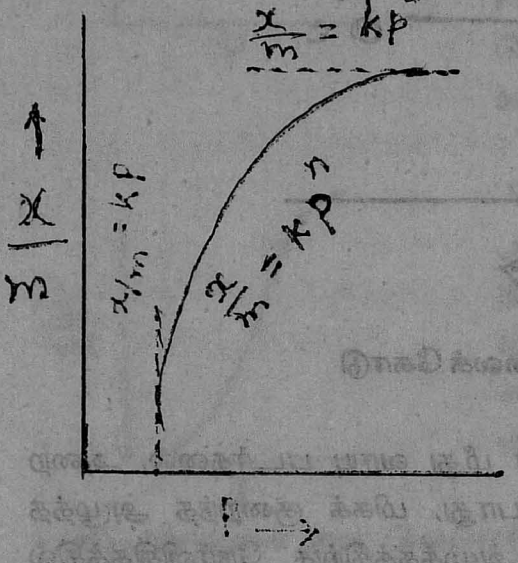
$$\frac{X}{m} \propto P$$

அதிக அழுத்தத்தில், கவரும் பரப்பு பூரிதமடைந்திருப்பின், பரப்பூன்றுகை அழுத்தத்தைச் சார்ந்திருக்காது.

$$\frac{X}{m} \propto P^{o}$$

x என்பது, mகி. எடையுள்ள கவரும் பொருளின் மீது கவரப்பட்டுள்ள வாயுவின் எடையாகும்.

இடைப்பட்ட அழுத்தங்களில், $\frac{X}{m} \alpha P^n$



$\therefore \frac{X}{m} = k P^n$

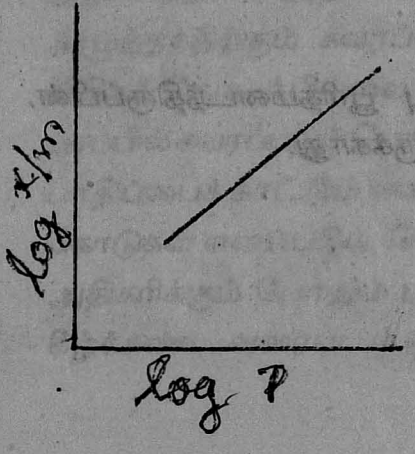
$n < 1.$

k - மாறிலி

இச்சமன்பாட்டிற்கு மடக்கை எடுத்தால்,

$\log x/m = \log k + n \log P.$

இச்சமன்பாடு, நேர்கோட்டிற்கான சமன்பாடு. எனவே log x/m க்கு எதிராக log P வரையப்படும் வரைபடம் நேர்கோட்டைத் தரும். இதன் சாய்வு = n; log P = 0 மதிப்பில், இடைவெட்டு தூரம் log k யைக் குறிக்கும். ஆய்வுகளின் போது, குறைந்த அழுத்தங்களிலும் அதிக அழுத்தங்களிலும், வரை படத்தில் நேர்கோட்டிலிருந்து விலக்கம் அடைவது காணப்படுகிறது. எனவே, ஃப்ரூண்ட்லிஷ் சமன்பாடு அழுத்தத்தின் ஒரு குறிப்பிட்ட விரிபரப் பெல்லைக்குள் மட்டுமே பொருந்தும்.



சமன்பாட்டின் குறைகள்

1. சமன்பாடு குறைந்த அழுத்தங்களுக்கும், அதிக அழுத்தங்களுக்கும் பொருந்தாது.

2. மாறிலிகளான k, n ஆகியவற்றின் மதிப்பு வெப்பநிலைக்கு ஏற்ப மாறும்.

3. இச்சமன்பாடு அநுபவ அறிவால் மட்டுமே ஆக்கப்பட்டதன்றி, கொள்கையளவில் இதற்கு அடிப்படை ஏதுமில்லை.

லாங்க்முயர் பரப்பூன்றுகை சமவெப்பநிலைக்கோடு (Langmuir's isotherm)

ஃப்ரூண்ட்லிஷ் சமன்பாடு ஒரு குறிப்பிட்ட அழுத்தத்தின் எல்லையளவுக்குள் மட்டுமே பொருந்துகிறது என்ற குறையைக் களைய லாங்க்முயர் வேறொரு பரப்பூன்றுகைச் சமவெப்பநிலைச் சமன்பாட்டை முன்வைத்தார். அதற்கு அடிப்படையான சில புனைவுகள் வருமாறு:

1. திண்மப் பரப்பின் மீது ஓரடுக்கு மூலக்கூறுகள் மட்டுமே கவரப்படுகின்றன. குறைந்த அழுத்தங்களிலும், ஓரளவு உயர் வெப்பநிலைகளிலும், பூரித நிலையை அணுகும் அழுத்தநிலைகளிலும், வாண்டர் வால்ஸ் விசைகள் மூலம் மேலும் பல அடுக்குகளாக மூலக்கூறுகள் கவரப்படும். ஆனால் லாங்க்முயர், தமது சமன்பாட்டை வருவிக்கும்போது, ஒற்றை மூலக்கூறு அடுக்கை மட்டுமே கருத்தில் கொள்கிறார்.

2. பரப்பிலுள்ள சில குறிப்பிட்ட இடங்களில் மட்டுமே ஊன்றுகை நிகழும். பரப்பிலுள்ள மூலக்கூறுகளுக்கிடையே இடைவினையேதும் நிகழ்வதில்லை. ஒரு குறிப்பிட்ட மையம்

ஒரு மூலக்கூறை மட்டுமே கவரும். இவ்வாறு பரப்பு முழுவதிலும் ஒற்றை மூலக்கூறுகளால் நிரம்பியதும், மேற்கொண்டு பரப்பூன்றுகை நிகழாது. மூலக்கூறுகளால் பரப்பு பூரிதமடைந்ததாகக் கூறப்படுகிறது.

3. பரப்பூன்றுகை இரு எதிர்ச்செயல்களின் இயக்க நிலையாகும். இவ்விரு எதிர்ச் செயல்களாவன: (i) வாயு மூலக்கூறுகள் திண்மப் பரப்பின் மீது வந்துறையும் செயல் (condensation). (ii) திண்மப் பரப்பிலிருந்து விடுபட்டு வாயு மூலக்கூறுகள் நீங்கும் செயல் (evaporation).

இயங்கு சமநிலை எய்தப்படும்போது, மூலக்கூறுகள் புறப்பரப்பில் கவரப்படும் வேகமும், மூலக்கூறுகள் விடுபட்டு வெளியேறும் வேகமும் சமமாக இருக்கும். ஒரு சதுர செ.மீ. பரப்பளவுள்ள மேற்பரப்பில், θ என்ற பின்னப் பகுதி மூலக்கூறுகளால் நிரம்பியுள்ளது. மேற்பரப்பில் கவரப்படும் வாயுவின் சமநிலை அழுத்தம் p, புறப்பரப்பில் வெற்றிடமாக உள்ள பகுதி $(1 - \theta)$ ஆகும். வெற்றிடமான பகுதியை முட்டும் மூலக்கூறுகள் மட்டுமே மேற்பரப்பில் கவரப்படுகின்றன. பிற, திருப்பியனுப்பப்படுகின்றன.

பரப்பூன்றுதல் வேகம், வாயுவின் அழுத்தத்திற்கும் வெற்றிடமாக உள்ள பரப்பிற்கும் நேர் விகிதத்தில் இருக்கும்.

$$\text{பரப்பூன்றுதல் வேகம்} \propto p(1 - \theta)$$

$$= k_1 p (1 - \theta)$$

பரப்பில் கவரப்பட்ட மூலக்கூறு, ஊன்றிய இடத்திலேயே நிரந்தரமாய் தங்குவதில்லை. போதுமான இயக்க ஆற்றலுடன் அது பரப்பை விட்டு நீங்கிச் செல்லும். ஒவ்வொரு விநாடியும்

பரப்பில் கவரப்பட்ட மூலக்கூறுகளின் ஒருபகுதி பரப்பை விட்டு நீங்கும்.

பரப்பை விட்டு நீங்கும் வேகம் $\alpha\ \theta$

$$= k_2 \theta$$

சமநிலையில், மூலக்கூறுகள் பரப்பில் ஊன்றும் வேகம் = பரப்பை விட்டு நீங்கும் வேகம்.

$$k_1 p\ (1 - \theta) = k_2 \theta$$

அல்லது $k_1 p - k_1 p \theta = k_2 \theta$

$$\theta\ (k_2 + k_1 p) = k_1 p$$

$$\theta = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p}$$

மூலக்கூறுகளால் நிரம்பியுள்ள பரப்பின் பகுதி θ, ஓரலகு நிறையுள்ள கவரும் பொருள் மீது கவரப்படும் வாயுவின் நிறைக்கு நேர்விகிதத்திலிருக்கும். x , m என்பன முறையே கவரப்படும் பொருள், கவரும் பொருள் ஆகியவற்றின் நிறை எனில்,

$$\theta\ \alpha\ \frac{x}{m}$$

அல்லது, $$\frac{x}{m} = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p}$$

இதனை $\frac{p}{x/m} = \alpha + \beta p$ என்று மாற்றி எழுதலாம்.

α, β ஆகியவை மாறிலிகள்.

i. வாயுவின் அழுத்தம் மிகவும் குறைவாக இருந்தால், சமன்பாடு

$$\frac{x}{m} \quad \alpha p \text{ என்று ஆகும்.}$$

ii. வாயுவின் அழுத்தம் மிக அதிகமாக இருந்தால், சமன்பாடு

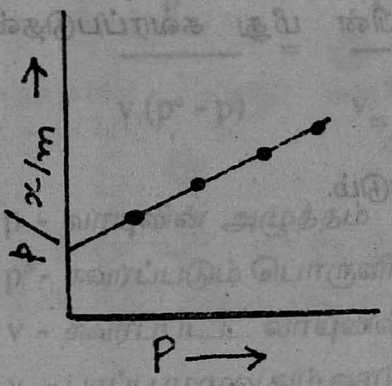
$$\frac{x}{m} = k_2 \text{ என்று ஆகும்.}$$

அதாவது மிக அதிக அழுத்தங்களில், பரப்பிலுான்றும் வாயுவின் அளவு அழுத்தத்தைச் சார்ந்திராது.

iii. இடைப்பட்ட அழுத்தங்களில்,

$$\frac{x}{m} = k p^n$$ இது ஃப்ரூண்ட்லிஷ் சமன்பாடாகும்.

லாங்மியூர் சமன்பாட்டைச் சரிபார்க்க, $\frac{p}{x/m}$ மதிப்பிற்கெதிராக, p யின் மதிப்பை வரைபடம் வரைந்தால் நேர்கோடு கிடைக்க வேண்டும். ஒற்றை மூலக்கூறடுக்கு



உண்டாகிறது என்ற புனைவு வேதிப் பரப்பூன்றுகைக்குப் பொருந்துமாதலால் பெரும்பான்மையான வேதிப் பரப்பூன்றும் செயல்களுக்கு லாங்மூயர் சமன்பாடு பொருந்தும். ஆனால் மிக அதிக வெப்பநிலைகளில் இச்சமன்பாடு தோல்வியுறுகிறது. இதற்குக் காரணமான புனைவுகள்:

i. பரப்பில் கவரப்படும் வாயு சீர்மைத் தன்மையுடையது.

ii. வாயு ஒற்றை மூலக்கூறு அடுக்காக மட்டுமே கவரப்படும்.

iii. வாயு மூலக்கூறுகளைக் கவரும் மையங்கள் அனைத்தும் ஒத்த கவர் திறன்களைப் பெற்றுள்ளன.

iv. பரப்பில் ஊன்றிய மூலக்கூறுகள் அசைவற்று நிலைத்திருக்கும்.

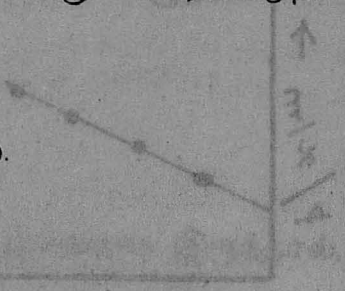
v. பரப்பின் மீது இடைவினைகள் ஏதும் நிகழ்வதில்லை.

இப்புனைவுகள் எல்லா சூழ்நிலைகளிலும் மெய்ப்படுவதில்லை. ஏனெனில்,

i. அதிக அழுத்தங்களில் வாயுக்கள் சீர்மைத் தன்மையிலிருந்து பிறழும்.

ii. கவரும் பொருளின் புறப்பரப்பில் விளிம்புகள், விரிசல்கள், படிகக் குறைபாடுகள் ஆகியவற்றால் வேறுபடுதன்மை பெற்றிருக்கும்.

iii. புறப்பரப்பின் வேறுபட்ட தன்மையினால் பிணைப்பாற்றல் குறைந்து, பரப்பின் மீது கவரப்படுதல் அதிகமாகும்.



iv. பல்லடுக்குக் கவர்ச்சி ஏற்படும்.

BET கொள்கை

புருனௌர், எம்மீட், டெல்லர் (Brunaver, Emmeet, Teller) ஆகியோர் இயற்பியப் பரப்பூன்றுகையில் பல அடுக்குகள் ஒன்றின் மீதொன்றாய் உண்டாவதையும் கருத்தில்கொண்டு சமவெப்பநிலைச் சமன்பாட்டை உருவாக்கினர். இச்சமன்பாட்டை வருவிப்பதற்கான புனைவுகள்:

1. திண்மத்தின் மேற்பரப்பில் ஒரே மாதிரியான ஈர்ப்பு மையங்கள் உள்ளன. ஒரு மையத்தில் ஏற்படும் பரப்புக் கவர்ச்சி, பிற மையங்களில் ஏற்படும் பரப்புக் கவர்ச்சியைப் பாதிக்காது.

2. ஒன்றின் மேலொன்றாகப் பல அடுக்குகளில் மூலக்கூறுகள் கவர்ந்து ஈர்க்கப்பட்டிருக்கும். ஓர் அடுக்கு உருவாகத் தேவையான பரப்பளவு, அதற்கு முந்தைய அடுக்கில் மூலக்கூறுகளால் மூடப்பட்டுள்ள பரப்பிற்குச் சமமாகும்.

3. முதல் அடுக்கில் பரப்பூன்றுதலின் ஆற்றல் E_1 ஒரு மாறிலியாகும். தொடர்ந்துவரும் அடுக்குகளில், பரப்பூன்றுதலின் ஆற்றல் = E_L வாயு திரவமாக்கப்படுதலுக்கான ஆற்றல்.

BET சமன்பாட்டின்படி,

$$\frac{p}{v(p^o - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{v_m cp^o}$$

p - வாயுவின் அழுத்தம்

p^o - கவரப்படும் பொருளின் பூரிதநிலை ஆவியழுத்தம்

v - கவரப்பட்ட வாயுவின் கனஅளவு

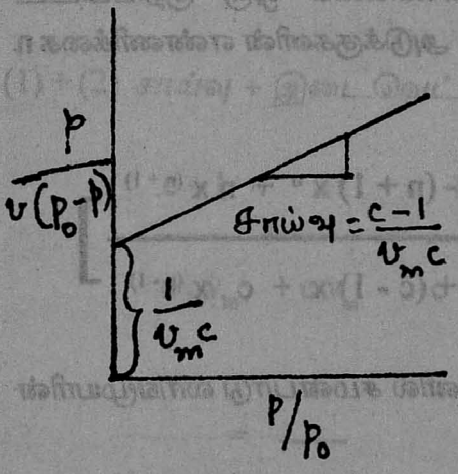
v_m - பரப்பு முழுவதும் ஓரடுக்கு மூலக்கூறுகளால் நிரம்புவதற்காகக் கவரப்படும் வாயுவின் கனஅளவு

c - வாயுவின் தன்மையைச் சார்ந்த ஒரு மாறிலி

$$c = e^{(E1 - E_L)/RT}$$

BET சமன்பாட்டைச் சரிபார்த்தல்

c யும், குறிப்பிட்ட வாயு திண்ம அமைப்பிற்கு v_m ம் மாறிகளாதலால், BET சமன்பாடு நேர்கோட்டுச் சமன்பாடாகும்.



எனவே, $p / v(p_0 - p)$ மதிப்பிற்கெதிராக p / p_o மதிப்புகளை வரைபடம் வரைந்தால் நேர்கோடு கிடைக்க வேண்டும். அதன் இடைவெட்டு தூரம் $1/v_m c$ ஆகவும், கோட்டின் சாய்வு அளவு $c - 1 / v_m c$ ஆகவும் இருக்க வேண்டும். இவற்றின் மூலம் c யின் மதிப்பையும், v_m ன் மதிப்பையும் கணக்கிடலாம். பெரும்பாலான ஆய்வுகளில் நேர்கோடு கிட்டியது.

BET கொள்கையின் குறைகள்

1. கவரப்படும் பொருளுக்குத் திரவப் பண்புகள் இருப்பதாகக் கருதப்படுவது சரியல்ல.

2. $E_1 - E_L$ மதிப்பு குறைவாக இருந்தால், c யின் மதிப்பும் குறைவாக இருக்கும். $c < 2$ எனில், சமன்பாட்டிற்கு நேர்கோடு வரைபடம் கிட்டாது.

3. p/p_o மதிப்பு 0.05 - 0.35 ஆகியவற்றுக்குட்பட்டு இருக்க வேண்டும்.

4. கவரும் பொருளுக்கும் கவரப்படும் பொருளுக்கும் இடையூடு வினைகள் புறக்கணிக்கத்தக்கதல்ல.

திருத்தப்பட்ட BET சமன்பாடு

திண்மப்பரப்பின் மேல் கவரப்படும் பொருள் எண்ணிலடங்கா அடுக்குகளை ஏற்படுத்துவதில்லை. மேற்பரப்பில் உண்டாகும் அடுக்குகளின் எண்ணிக்கை ஒரு குறிப்பிட்ட வரையறையைத் தாண்டுவதில்லை. அடுக்குகளின் எண்ணிக்கை n எனில்,

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C.x}{1-x}\left[\frac{1-(n+1)x^n + nx^{(n+1)}}{1+(c-1)x + c.x^{(n-1)}}\right]$$

இச்சமன்பாட்டில், $n = 1$ எனில் சமன்பாடு லாங்மூயரின் சமவெப்பநிலைச் சமன்பாடாகும்.

$n = \infty$ எனில் BET சமன்பாடாகும்.

திண்மக் கவரும் பொருட்களின் புறப்பரப்பின் பரப்பளவைக் கணக்கிடல்

BET சமன்பாடு:

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \left[\frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{v_m c}\,\frac{p}{p_o}\right]$$ ஆகும்.

இதன்படி, $\frac{p}{v(p_o - p)}$ மதிப்பிற்கும் $\frac{p}{p_o}$ மதிப்பிற்கும் இடையே வரையப்படும் வரைபடம் நேர்கோட்டைத் தரும். நேர்கோட்டின்

$$\text{சாய்வு} = \frac{c-1}{c \cdot v_m} \quad \ldots (1)$$

$$\text{இடைவெட்டுத் தூரம்} = \frac{1}{c\, v_m} \quad \ldots (2)$$

(1) + (2) சாய்வு + இடைவெட்டுத் தூரம் =

$$\frac{c-1}{c \cdot v_m} + \frac{1}{c\, v_m} = \frac{1}{c\, v_m}(c - 1 + 1)$$

$$\frac{1}{v_m} = \frac{1}{v_m}$$

எனவே, $v_m = \frac{1}{\text{சாய்வு} + \text{இடைவெட்டுத் தூரம்}}$ ... (3)

வரைபடத்தில் கிடைக்கும் சாய்வு, இடைவெட்டுத் தூரம் ஆகிய மதிப்புகளைச் சமன்பாடு (3)ல் பதிலீடு செய்து v_m கணக்கிடப்படுகிறது.

22400 மிலி வாயுவில் தி. வெ. அ. நிலையில் N மூலக்கூறுகள் உள்ளன.

∴ v_m மிலி வாயுவிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை

$\frac{N \cdot V_m}{22400}$ ஆகும்.

புறப்பரப்பில் ஒவ்வொரு மூலக்கூறும் ஊன்றியிருக்கும் பரப்பளவு } = A

புறப்பரப்பில் கவரும் பொருளின் நிறை } = m

திண்மக் கவரும் பொருளின் புறப் பரப்பளவு } $= \frac{v_m \cdot N \cdot A}{22400}$ ... (4)

நியம புறப்பரப்பளவு $= \frac{v_m \cdot N \cdot A}{22400 \times m}$ ... (5)

V_mன் மதிப்பு (4), (5) சமன்பாடுகளில் பதிலீடு செய்து, கவரும் பொருளின் புறப்பரப்பளவையும், நியம புறப் பரப்பளவையும் கணக்கிடலாம். BET முறையில் நைட்ரஜன் வாயுவைப் பயன்படுத்தி ஆய்வுகள் நடத்தப்படுகின்றன.

கரைசலிலிருந்து புறப்பரப்பில் கவர்தல்

ஒரு கரைசலில் கரைந்துள்ள கரைபொருளை வெவ்வேறு திண்மங்களில், வெவ்வேறு அளவுகளில் பரப்பூன்றச் செய்ய முடியும். இது இரு விளைவுகளால் உய்த்துணர முடியும்.

i. கரைபொருள் பரப்பூன்றுவதால் இடைமுக இழுவிசை குறையும்.

ii. கரைப்பானுள் இடப்பட்ட கவரும் பொருள் மின்னேற்றமடைகிறது. மின்னேற்றமடைந்த பரப்பின் மீது மாறு மின்னேற்றமுடைய அயனிகள் கவரப்படுகின்றன.

கரைசலிலிருந்து புறப்பரப்பில் கவர்தல் மூவகைப்படும்.

1. நேர்ப் பரப்பூன்றுகை (Positive adsorption): இவ்வகையில் கரைபொருள் மட்டும் திண்மப் பரப்பில் கவரப்படும். அதன் காரணமாகக் கரைசலின் செறிவு குறையும். எடுத்துக்காட்டாக, செயல்திறனூட்டப்பட்ட கரியை நீர்த்த அசிட்டிக் அமிலக் கரைசலில் இட்டால், கரியின் மீது அசிட்டிக் அமிலம் கவரப்படும்; கரைசலின் செறிவு குறையும். இந்த வகையைச் சேர்ந்த பரப்பூன்றுகை ஃப்ரூண்ட்லிஷ் சமன்பாட்டைப் பின்பற்றும்.

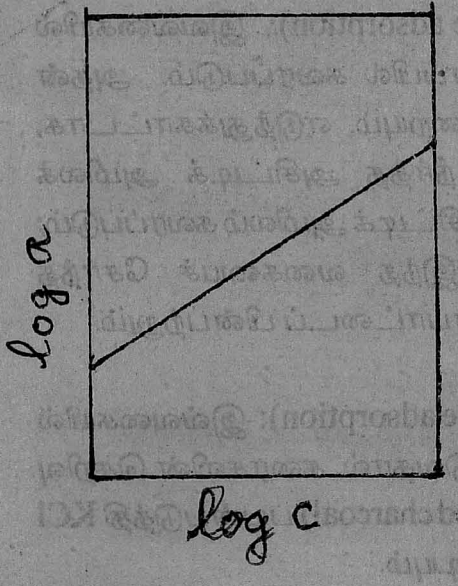
2. எதிர்ப் பரப்பூன்றுகை (Negative adsorption): இவ்வகையில் கரைப்பான் மேற்பரப்பில் கவரப்படுவதால், கரைசலின் செறிவு அதிகரிக்கும். இரத்தக் கரியைப் (Blood charcoal) பயன்படுத்தி KCl கரைசலின் செறிவை அதிகரிக்க முடியும்.

3. நிலை மின் பரப்பூன்றுகை (Electrostatic adsorption): பல திண்மங்களை நீரில் அமிழ்த்தினால், H^+ அயனிகளின் இணைப்பினால் நேர் மின்னேற்றத்தை அல்லது OH^- அயனிகளின் இணைப்பினால் எதிர் மின்னேற்றத்தை அவை அடையும். அவற்றுக்கு மாறுமின்னேற்றமுடைய கரைபொருள் அயனிகளைத் தம் புறப்பரப்பில் அவை கவரும். சிலிக்கா தூளை நீரிலிட்டால், அது எதிர் மின்னேற்றமடையும். இதனை நேர் மின்னேற்றம் கொண்ட பெரிக் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலுடன் சேர்த்துக் குலுக்கி, பின் வடிகட்டினால், நிலைமின் பரப்பூன்றுகை நிகழ்ந்ததற்குச் சான்றாக, வடிநீர் நிறமற்றிருக்கும்.

ஃப்ரூண்ட்லிஷ் சமவெப்பநிலைக்கோடு

ஓரலகு நிறையுடைய கவரும் பொருள் மீது கவரப்பட்ட கரைபொருளின் நிறை 'a'; கரைசலிலுள்ள கரைபொருளின் செறிவு 'c' எனில், இவற்றுக்கிடையே உள்ள தொடர்பு ஃப்ரூண்ட்லிஷ் சமன்பாட்டால் அறியப்படும்.

$$a = k c^n$$



k , n ஆகியவை மாறிலிகள். மடக்கை எடுத்தால்,

$$\log a = \log k + n \log c$$

log a மதிப்புகட்கெதிராக log c மதிப்புகளை வரைபடம் வரைந்தால் நேர்கோடு கிடைக்கும். நேர் கோட்டின் சாய்வின் மதிப்பு n ஆகவும், இடைவெட்டு தூரத்தின் மதிப்பு log k ஆகவும் அமையும்.

ஃப்ரூண்ட்லிஷ் சமவெப்பநிலைக் கோட்டைச் சோதித்துப் பார்த்தல்

வெவ்வேறு குடுவைகளில் வெவ்வேறு செறிவுகளை உடைய 100 மிலி ஆக்சாலிக் அமிலக் கரைசல்கள் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றன. அவை ஒவ்வொன்றினுள்ளும் m கிராம் செயல்திறனூட்டப்பட்ட கரி சேர்க்கப்படுகிறது. சமநிலை அடையச் செய்தபின், ஒவ்வொரு குடுவையிலும் ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் செறிவுகள் (c) தரம் பார்த்தல் மூலம் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன. ஆரம்பச் செறிவுக்கும் இவற்றுக்குமிடையே உள்ள வேறுபாடு, பரப்பில் கவரப்பட்ட ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் அளவைத் தரும் (x). இந்த அடிப்படையில் $\log x/m - \log c$ வரைபடம் வரையப்படுகிறது. வரைபடத்தில் நேர் கோடு கிட்டுகிறது.

பரப்பூன்றுகையின் பயன்பாடுகள்

1. **வெற்றிடம் உருவாக்கல்:** செயல்திறனூட்டப்பட்ட கரி இதற்குப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. முதலில் ஒரு வளியகற்றும் பொறியைப் பயன்படுத்தி ஒரு குமிழில் உள்ள காற்று அகற்றப்படுகிறது. இக்குமிழ் கவரும் பொருளான கரி வைக்கப்பட்டுள்ள மற்றொரு குமிழுடன் இணைக்கப்படுகிறது. இரண்டாவது குமிழ் திரவக் காற்றில் அமிழ்த்தி வைக்கப்படுகிறது. குமிழிலுள்ள காற்று முழுவதும் பரப்பில் கவரப்பட, 2×10^{-7} mmHg அளவினதான மிகக் குறைந்த அழுத்தம் உண்டாக்கப்படுகிறது.

2. **முகக் காப்பு மூடிகள்:** நச்சுக் காற்றிலிருந்து காத்துக் கொள்ளப் பயன்படுத்தப்படும் முகமூடிகளில் கரி பயன்படுத்தப்படுகிறது. அதன் உயர் கவர்திறன், விரைவாற்றல் ஆகிய பண்புகளால் 0.1 நொடியில் நச்சுக்காற்றின் செறிவை 1000 ppm லிருந்து 1 ppm ஆகக் குறைக்கிறது. காற்றிலிருக்கும் நச்சுப்

பொருட்களை மட்டும் தனது பரப்பில் கவர்ந்து கொண்டு உள்வாங்கும் மூச்சிற்குத் தூய காற்றை வழங்குகிறது. செயல்திறனூட்டப்பட்ட தேங்காய் ஓட்டுக் கரி சிறப்பாகச் செயலாற்றும்.

3. கடினநீரை மென்னீராக்கல்: ஸியோலைட் என்றழைக்கப்படும் சோடியம் அலுமினியம் சிலிகேட் வழியே கடின நீரைச் செலுத்தினால், கடினநீரிலுள்ள Ca^{2+}, Mg^{2+} அயனிகள் அதன் புறப்பரப்பில் கவரப்பட்டு, அவற்றுக்குப் பதில் Na^{+} அயனிகள் வெளிவிடப்படுகின்றன.

$$Na_2 Al_2 Si_4 O_{12} + Ca Cl_2 \rightarrow Ca (Al_2 Si_4 O_{12}) + 2 NaCl$$

$$Na_2 Al_2 Si_4 O_{12} + MgSO_4 \rightarrow Mg (Al_2 Si_4 O_{12}) + Na_2SO_4$$

மேற்குறிப்பிட்ட பெர்மூடிட் தீர்ந்து போனால், 10% NaCl கரைசலை அதனுள் ஊற்றுவதன் மூலம் அது புத்தாக்கம் பெறும்.

$$Mg , Ca (Al_2 Si_4 O_{12}) + 2NaCl \rightarrow Na_2 (Al_2 Si_4 O_{12}) + (Ca , Mg) Cl_2$$

கடின நீரை மென்னீராக்க, செயற்கை அயனிப் பரிமாற்றப் பிசின்களைப் பயன்படுத்தலாம். இருவகையான அயனிப் பரிமாற்ற பிசின்கள் உள்ளன.

a. நேர்மின் அயனிப் பரிமாற்றப் பிசின்கள்: இவை சல்பானிக் அமிலத் தொகுதியை உடைய பெரிய மூலக்கூறுகள். NaCl கரைசலுடன் வினையுற்று, அவை சோடியம் உப்புகளாக்கப்படுகின்றன. கடின நீரிலுள்ள Ca^{2+}, Mg^{2+} அயனிகள் Na^{+} அயனிகளுடன் பரிமாற்றமடைகின்றன.

$$RSO_3^{-} Na^{+} + Ca^{2+} (Mg^{2+}) \rightarrow (RSO_3)_2 Ca (Mg) + 2Na^{+}$$

தீர்ந்த பிசினுடன் 20% NaCl கரைசலைச் சேர்த்தால் அது புத்தாக்கம் பெறும்.

b. எதிர் மின் அயனிப் பரிமாற்றப் பிசின்கள்: இவை $-NH_2$ தொகுதியை உடைய பெரிய கரிம மூலக்கூறுகள். நீரில்

$$RNH_2 + H_2O \rightarrow RNH_3^+ OH^-$$

என்பதற்கொப்ப அவை அயனியாகின்றன. கடின நீர்ல் உள்ள Cl^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} (X^-) இன்ன பிற அயனிகள் OH^- அயனியுடன் பரிமாற்றம் அடைகின்றன.

$$RNH_3^+ OH^- + X^- \rightarrow RNH_3^+ X^- + OH^-$$

இருவகையான அயனிப் பரிமாற்றப் பிசின்கள் வழியாகவும் செலுத்தப்படும் நீர், கனிம நீக்கம் (demineralisation) அடையும்.

அயனிப் பரிமாற்றப் பிசின்களுக்கு மருத்துவப் பயன்களும் உள்ளன. உடலின் திரவத்திலிருக்கும் மிகையளவு Na^+ அயனிகளை நீக்க நேர்மின் அயனிப் பரிமாற்றியும், வயிற்றில் சுரக்கும் மிகையளவு அமிலத்தை நீக்க எதிர் மின் அயனிப் பரிமாற்றியும் உட்கொள்ளப்படுகின்றன.

4. காற்றிலுள்ள ஈரப்பதத்தைக் கட்டுப்படுத்த சிலிக்கா மற்றும் அலுமினியம் களிகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. அவற்றின் நீர் உறிஞ்சும் திறனால், அறைகளின் ஈரப்பதத்தைக் கட்டுப்படுத்தவும், நீர் நீக்கவும், CO_2, O_2, N_2, He, Cl_2 ஆகிய வாயுக்களைத் தூய்மைப்படுத்தவும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

5. நிறமுள்ள கரைசல்களிலிருந்து நிறத்தை நீக்க விலங்குக் கரி பயன்படுத்தப்படுகிறது. சர்க்கரைக் கரைசலை விலங்குக்கரியுடன்

சேர்த்துக் குலுக்கி வடிகட்டினால், நிறம் கரியுடன் தங்கி விட, கரைசல் தெளிவாக, நிறமற்றதாக, தூயதாக வடியும்.

6. தாவர மற்றும் பெட்ரோலிய எண்ணெய்களைச் சுத்திகரிக்க சிலிக்கா களி பயன்படுத்தப்படும்.

7. திண்மப் பரப்பின் மீது வினைபடு பொருட்கள் கவரப்படுவதால் அவற்றின் வினை வேகங்களில் மாற்றங்கள் ஏற்படுகின்றன. பலபடி வினை வேக மாற்றிகள் இவ்வாறு பல தொழிற்சாலைத் தயாரிப்புகளுக்குப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

i. K_2O , Al_2O_3 ஆகிய ஆக்சைடுகளால் வினை வலுவூட்டப்பட்ட இரும்பு $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ என்ற மீள் வினைக்கு வினை வேக மாற்றியாகச் செயல்படுகிறது.

ii. தாவர எண்ணெயை ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்யும் வினையில் Ni பயன்படுத்தப்படுகிறது.

iii. திரவ எரிபொருட்களைத் தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்கும்போது Co அல்லது Fe வினையூக்கியாகச் செயல்படுகிறது.

8. ஒரு கலவையிலுள்ள கூறுகளைப் பிரிப்பதற்கும் பகுப்பாய்வதற்கும் பயன்படுத்தப்படும் நிறமறிப் பகுப்பாய்வு பரப்புக் கவர்ச்சியின் அடிப்படையில் நிகழ்த்தப்படுகிறது.

9. சாயத் தொழிற்சாலையில், பெரும்பாலான சாயங்கள் துணியின் பரப்பில் ஊன்றிப் பொருந்தும். அவற்றைத் துணியில் ஊன்றச் செய்வதற்கு நிறம் - ஊன்றிகள் பயன்படுத்தப்படும்.

10. பண்பறி பகுப்பாய்வில், அலிசரின் போன்ற சாயங்களில் Al^{3+} அயனிகள் கவரப்படுவதன் அடிப்படையில் அலுமினியம் கண்டறியப்படுகிறது.

11. நீர்த்தேக்கங்களில், ஸ்டியரிக் அமிலத்தை நீர்ப்பரப்பின் மீது படரச் செய்வதன் மூலம், நீர் ஆவியாகி வீணாவது தடுக்கப்படுகிறது.

12. பெரும்பான்மையான மருந்துகள் கிருமிகள் மீது கவரப்பட்டு, அவற்றை அழிக்கின்றன.

13. உலோகவியலில், நுரை மிதப்பு முறையில், தாதுக்களை நீர்த் தொட்டியில் இட்டு, அதனுடன் பைன் எண்ணெயைச் சேர்த்துக் காற்றைச் செலுத்திக் கலக்கினால், காற்று - எண்ணெய் - இடைமுகத்தில் தாதுத் துகள்கள் கவரப்படும். மாசுகள் நீரில் தங்கிவிடும். நுரை வடிவில் தாதுப் பொருட்கள் நீரின் பரப்பில் மிதக்கும்.

14. **பரப்பூன்றுகை நிறங்காட்டிகள்:** வீழ்படிவாதல் முறையான தரம் பார்த்தல்களில் முடிவுப் புள்ளியை அறிய, சாயங்கள் நிறங்காட்டிகளாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இவை பரப்பூன்றுகையின் அடிப்படையில் செயல்படுவதால் பரப்பூன்றுகை நிறங்காட்டிகள் என்றழைக்கப்படுகின்றன. பரப்பூன்றுகை நிறங்காட்டிகளாகப் பயன்படுத்தப்படுவன:

i. அமிலச் சாயங்கள்: ஃபுளூரசீன், யோசின் போன்றவற்றின் சோடியம் உப்புகள்.

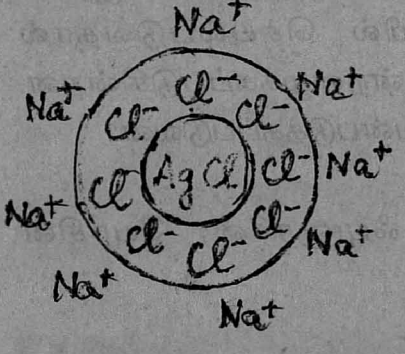
ii. காரச் சாயங்கள்: ரோடமீன் வகைச் சாயங்களின் குளோரைடுகள். இவை நீர்க்கரைசலின் அயனிகளாகப் பிரிகையடைகின்றன.

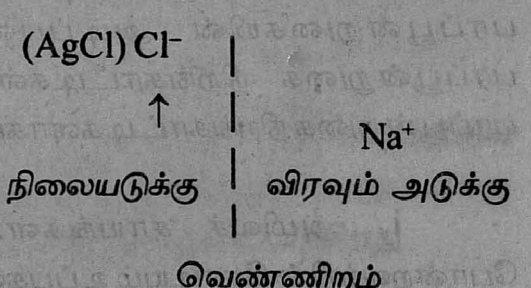
இவை செயல்படும் வகை

i. நுண்துகள்களாக உள்ள வீழ்படிவின் மேற்பரப்பில், கரைசலில் உள்ள அயனிகள் கவரப்படுகின்றன. இதன் விளைவாக, வீழ்படிவுத் துகள்கள் நேர் அல்லது எதிர் மின்னேற்றம் அடைகின்றன.

ii. வீழ்படிவாகும் உப்பு, தன்னிடத்திருக்கும் அயனிகட்குப் பொதுவான ஓர் அயனியையே கவர்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, AgCl வீழ்படிவின் மீது Ag^+ அயனி அல்லது Cl^- அயனி மட்டுமே கவரப்படும்.

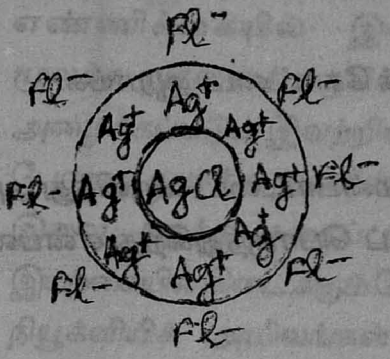
சில்வர் நைட்ரேட்டிற்கெதிராக சோடியம் குளோரைடு தரம் பார்த்தலில் புளூரசீனின் சோடியம் உப்பு நிறங்காட்டியாகச் செயல்படுகிறது. கூம்புக்குடுவையில் நிறங்காட்டி சேர்க்கப்பட்ட சோடியம் குளோரைடு கரைசல் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. $AgNO_3$ வடியளவைக் குழாய் (burette) மூலம் சோடியம் குளோரைடுடன் சேர்க்கப்படுகிறது. AgCl வீழ்படிவு உண்டாகிறது. கூம்புக் குடுவையிலுள்ள கரைசலில் மிகையளவு Cl^- அயனிகளும் Na^+ அயனிகளும் உள்ளன. AgCl வீழ்படிவிற்குப் பொதுவாக உள்ள Cl^- அயனி வீழ்படிவின் மீது கவரப்படும்.

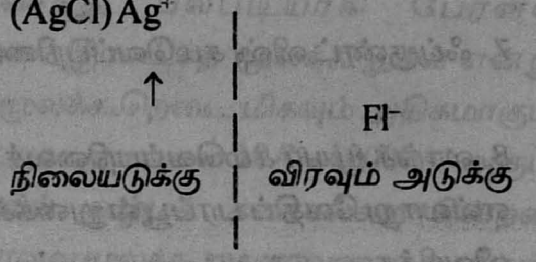




Cl^- அயனிகள் நிலையடுக்காகவும், Na^+ அயனிகள் விரவும் அடுக்காகவும் இருக்கும். ரோஜாச் சிவப்புநிற புளூரசீன் எதிர்மின் அயனிகள், நிலையடுக்கினால் விலக்கப்படும்.

முடிவுப் புள்ளியை அடைந்ததும் Cl^- அயனிகள் இல்லாமையால், இப்போது மிகையளவிலிருக்கும் Ag^+, NO_3^- அயனிகளுள், AgCl வீழ்படிவிற்கும் பொதுவானதாக உள்ள Ag^+ அயனிகள் வீழ்படிவின் மீது கவரப்படும்.





ரோஜாச் சிவப்பு நிறம்

இந்த நிலையடுக்கிற்கு இணையான விரவும் அடுக்கை ஏற்படுத்த NO_3^- அயனிகளை விட முன்னுரிமை பெற்று Fl^- அயனிகள் கவரப்படுகின்றன. அப்போது இதுகாறும் வெண்ணிறமாக இருந்த வீழ்படிவு, ரோஜாச் சிவப்பு நிறமாக மாறும். இதன் மூலம் முடிவுப்புள்ளி அறியப்படும்.

வினாக்கள்

1. புறப்பரப்பூன்றுகைக்கும் உறிஞ்சுதலுக்கும் உள்ள வேறுபாடுகள் யாவை?

2. பரப்பு ஊன்றுகையின் வெப்ப இயக்க இயலை ஆராய்க.

3. பரப்பூன்றுகையைப் பாதிக்கும் காரணக் கூறுகள் யாவை?

4. இயற்பியப் பரப்பூன்றுகையின் தனித் தன்மைகள் யாவை?

5. வேதிப் பரப்பூன்றுகையையும் இயற்பியப் பரப்பூன்றுகையையும் வேறுபடுத்துக.

6. பரப்பூன்றுகையின், அழுத்தம் மாறா நிலையில், வெப்பநிலைச் சார்பை விளக்குக.

7. ஃப்ரூண்ட்விஷ் சமவெப்பநிலைக் கோட்டை ஆராய்க.

8. லாங்க் மூயர் சமவெப்பநிலைச் சமன்பாட்டை வருவித்து அது எவ்வாறு வேதிப் பரப்பூன்றுகைக்குப் பொருந்துகிறது என்பதை விவரிக்க.

9. B.E.T. சமன்பாடு யாது? அது எவ்வாறு சரிபார்க்கப்படுகிறது? அதைப் பயன்படுத்தி, கவரும் பொருட்களின் புறப்பரப்பின் பரப்பளவை எவ்வாறு கணக்கிட முடியும்?

10. கரைசலில் இருந்து புறப்பரப்பில் கவரும் செயலுக்கு ஃப்ரூண்டிலிஷ் சமன்பாடு எவ்வாறு பொருந்தும்?

11. பரப்பூன்றுகை நிறங்காட்டிகள் என்றால் என்ன?

12. கீழ்க்கண்டவற்றில் பரப்பூன்றுகையின் பயன்பாட்டை விவரிக்க.

i. கடின நீரை மென்னீராக்கல்

ii. தாதுக்களை அடர்ப்பிக்கும் நுரை மிதப்பு முறை

iii. வெற்றிடம் உருவாக்கல்.

திருமதி. சுதா சௌந்திரபாண்டியன்

13. பேரளவு மூலக்கூறுகள்
Macro Molecules

குறைந்த மூலக்கூறெடை கொண்ட, ஒத்த அமைப்பையுடைய, எளிய சிறு மூலக்கூறுகள் பெரும் எண்ணிக்கையில் இணைந்து பலபடியாகி பேரளவு மூலக்கூறுகளைத் தருகின்றன. இராட்சத மூலக்கூறுகள் என்று அழைக்கப்படும் இவற்றின் மூலக்கூறெடை மிகவும் அதிகமாகும். பேரளவு மூலக்கூறுகளின் உருவ அளவுகள் 10A°- 10000A° ஆகும். இவை தகுந்த கரைப்பானில் கூழ்மக் கரைசல்களாகின்றன. இயற்கையில் கிடைக்கும் பேரளவு மூலக்கூறுகளாவன:- புரதங்கள், நியூக்ளியிக் அமிலங்கள், பல்சாக்கரைடுகள், இயற்கைரப்பர் ஆகியன. செயற்கையாய் தயாரிக்கப்படும் பேரளவு மூலக்கூறுகளாவன:- பாலித்தீன், நியோப்ரீன், பாலியெஸ்டர், பேக்லைட், நைலான் ஆகியன.

பேரளவு மூலக்கூறுகளின் கரைசல்கள் தன்மையில் கரைப்பான் விரும்பும் கூழ்மங்கள். மிகுந்த பாகுத்தன்மை உடைய இக்கரைசால் சிறிதளவு டிண்டால் விளைவைக் காட்டும். ஆனால் கரைசாலில் உள்ள பேரளவு மூலக்கூறுகட்கு மின்னேற்றம் கிடையாது. எனவே இவை மின் முனைக் கவர்ச்சிக்கு உட்படாது.

பேரளவு மூலக்கூறுகளின் மூலக்கூறு நிறை

புரதம் போன்ற பொருட்களின் பேரளவு மூலக்கூறுகள் அனைத்தும் ஒத்த அளவுடையதாக இருப்பதில்லை. எனவே சோதனைகள் வாயிலாக நிர்ணயிக்கப்படும் மூலக்கூறுநிறை ஒரு சராசரி மதிப்புதானே தவிர உண்மையான மதிப்பு அல்ல. இருவகையான சராசரி மூலக்கூறு நிறைகள் வரையறுக்கப்படுகின்றன.

(1) எண்ணிக்கை சராசரி மூலக்கூறு நிறை

$$\bar{M}_n = \frac{\text{மொத்த நிறை}}{\text{மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை}}$$

$$\bar{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \ldots\ldots}{n_1 + n_2 + \ldots\ldots}$$

$$\bar{M}_n = \frac{\Sigma n_i \cdot M_i}{\Sigma n_i}$$

M_i என்ற மூலக்கூறு நிறை கொண்ட பேரளவு மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை n_i ஆகும்.

சவ்வூடு பரவலழுத்தத்தின் மூலம் கணக்கிடப்படுவது எண்ணிக்கை சராசரி மூலக்கூறுநிறையாகும்.

நிறை – சராசரி மூலக்கூறு நிறை

$$\bar{M}_m = \frac{m_1 M_1 + m_2 M_2 + \ldots\ldots}{m_1 + m_2 + \ldots\ldots}$$

$$= \frac{\Sigma m_i M_i}{\Sigma m_i}$$

M_i என்ற மூலக்கூறு நிறை கொண்ட பேரளவு மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை m_i ஆகும்.

அல்லது $\bar{M}_m = \frac{n_1 M_1^2 + n_2 M_2^2 + \ldots\ldots}{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \ldots\ldots}$

$= \frac{\Sigma m_i M_i^2}{\Sigma n_i m_i}$

e என்பது பேரளவு மூலக்கூறுக் கரைசலின் செறிவு எனில்,

$$\bar{M}_m = \frac{\Sigma c_i M_i}{\Sigma c_i}$$

படிதல் ஆய்வுகள் மற்றும் ஒளிச் சிதறல் ஆய்வுகளின் மூலம் இதனை நிர்ணயிக்கலாம்.

பலதரப்பட்ட மூலக்கூறுகளாலான பேரளவு மூலக்கூறெனில், $\bar{M}_m > \bar{M}_n$

ஒத்த மூலக்கூறுகளாலான பேரளவு மூலக்கூறு எனில், $\bar{M}_m = \bar{M}_n$

மூலக்கூறு நிறைகளை நிர்ணயிக்கும் முறைகள்

(1) பாகுத்தன்மை முறை

பேரளவு மூலக்கூறுகளைக் கரைப்பதால் ஒரு கரைப்பானின் பாகுத்தன்மை அதிகரிக்கும்.

η_0 என்பது தூய கரைப்பானின் பாகுத்தன்மை. η என்பது அதே வெப்பநிலையில் அளக்கப்பட்ட கரைசலின் பாகுத்தன்மை.

ஒப்பீட்டு பாகுத்தன்மை η_r (relative viscosity) என்பது

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o}$$

நியம பாகுத்தன்மை η_{sp} (Specific viscosity)இது ஒப்பீட்டு பாகுத்தன்மைப் பெருக்கமாகும்.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \eta_r - 1$$

குறுக்கப்பட்ட பாகுத்தன்மை η_{red} (reduced viscosity), ஓரலகு செறிவுடைய பேரளவு மூலக்கூறுக்குரிய ஒப்பீட்டுப் பாகுத்தன்மைப் பெருக்கம் எனப்படும்.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \text{ (C - செறிவு கி / 100 மிலி).}$$

η_{red} என்பது பேரளவு மூலக்கூறின் மூலக்கூறு நிறையைச் சார்ந்ததாகும்.

உள்ளார்ந்த பாகுத்தன்மை (η_i) (intrinsic viscosity)

செறிவிற்கு எதிராகக் குறுக்கப்பட்ட பாகுத்தன்மையை வரைபடம் வரைந்து, அதில் கிடைக்கும் வளைகோட்டை பூஜ்ய செறிவிற்கு நீட்டித்தால் கிடைக்கும் மதிப்பு உள்ளார்ந்த பாகுத்தன்மை எனப்படும்.

$$\eta_i = \lim_{C \to O} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)$$

ஆகவே, குறுக்கப்பட்ட பாகுத்தன்மையின் மதிப்பை அறிந்தால், உள்ளார்ந்த பாகுத் தன்மையின் மதிப்பையும் அறியலாம். உள்ளார்ந்த பாகுத்தன்மைக்கும் பேரளவு மூலக்கூறின் மூலக்கூறு நிறைக்கும் உள்ள தொடர்பு ஸ்டெளடிங்கர் சமன்பாட்டால் (Staudinger equation) அறியப்படும்.

அது $\eta_i = KM^a$

குறிப்பிட்ட கரைப்பானில் கரைக்கப்பட்ட குறிப்பிட்ட பேரளவு மூலக்கூறுக்கு, K, a ஆகியவை மாறிலிகள். இதனைப் பயன்படுத்தி K, a, η_i ஆகியவற்றை முன் கூட்டியே அறிந்தால், மூலக்கூறு நிறையைக் கணக்கிடலாம். இச்சமன்பாட்டிற்கு மடக்கை மதிப்புகளாவன,

$$\log \eta_i = \log K + a \log M.$$

மூலக்கூறு நிறைகளை நிர்ணயிக்கும் வேறு முறைகள் மூலமாக M மதிப்பைக் கண்டறிந்து, இச்சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்து, η_i மதிப்பையும் ஆய்வுகள் மூலமாகக் கண்டறிந்து பதிலீடு செய்தால், K, a ஆகியவற்றைக் கணக்கிடலாம். $\log \eta_i$ மதிப்புகளை $\log M$ மதிப்புகட்கு எதிராக வரைபடம் வரைந்தால், நேர்கோடு கிடைக்கும். நேர்கோட்டின் சாய்மானம் a க்கு சமமாகவும், இடைவெட்டு தூரம் $\log K$ க்குச் சமமாகவும் இருக்கும்.

இந்த முறை மூலக்கூறு எடைகளை நிர்ணயிக்கும் தனிமுறையாக அல்லாமல், மற்ற முறைகளையும் சார்ந்து உள்ளது.

2. சவ்வூடு பரவலழுத்த முறை

பேரளவு மூலக்கூறுகளின் மூலக்கூறு நிறையை நிர்ணயிக்க உதவும் ஒரே தொகைசார்பண்பு சவ்வூடு பரவலழுத்தமாகும். குறைந்த மூலக்கூறு நிறை கொண்ட துகள்களெனில், ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வின் வழியே புகுந்து விரவக்கூடுமாதலால், அத்தகையவற்றின் மூலக்கூறு நிறைகளை நிர்ணயிக்க இம்முறை உதவாது. பேரளவு மூலக்கூறுகளால் ஏற்படும் உறைநிலைத் தாழ்வு, கொதிநிலை உயர்வு, ஆவியழுத்தக் குறைவு ஆகியவற்றை விட, சவ்வூடு பரவலழுத்த மாற்றங்கள் அளந்தறியக் கூடிய வகையில் அதிகமானவை. மற்றவை அளக்க முடியாத அளவு குறைந்த மதிப்புடையவை.

பேரளவு மூலக்கூறுகளின் கரைசலின் சவ்வூடு பரவலழுத்தம் π, மற்றும் அவற்றின் மூலக்கூறு நிறை M ஆகியவற்றுக்கிடையேயுள்ள தொடர்பு வாண்ட் - ஹாஃப் (Van't Hoff) சமன்பாட்டின் மூலம் அறியப்படுகிறது.

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} \quad (C = \text{செறிவு})$$

இச்சமன்பாடு, பேரளவு மூலக்கூறுகளுக்கு, அவற்றின் கரைசல் மிக நீர்த்திருப்பினும், பொருந்துவதில்லை. பேரளவு மூலக்கூறுகளின் நீண்ட சங்கிலித் தொடர்களின் சுருள்களில் கரைப்பான் மூலக்கூறுகள் சிறைப்படும். அதன் காரணமாகக் கரைசலின் செறிவு அதிகமாகும். கரைசல் சீர்மைத் தன்மையிலிருந்து விலக்கமடையும். சீர்மையற்ற பேரளவு மூலக்கூறு கரைசல்களுக்குச் சவ்வூடு பரவலழுத்தைப் பயன்படுத்த வேண்டுமாயின், சமன்பாடு கீழ்க்கண்டவாறு மாற்றியமைக்கப்பட வேண்டும்.

$$\frac{\pi}{C} = RT \left[\frac{1}{M} + AC + BC^2 + \ldots.\right]$$

V° - தூய கரைப்பானின் மோலார் கன அளவு எனில்,

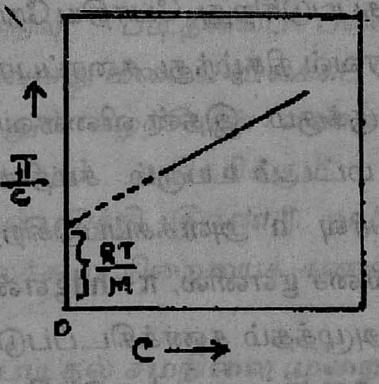
$$A = \frac{1}{2} - \frac{V^\circ}{M}; B = \frac{1}{3} - \left(\frac{V^\circ}{M^2}\right)^2$$

இச்சமன்பாட்டில் காணப்படும் சவ்வூடு பரவலழுத்தம் π, குறுக்கப்பட்ட சவ்வூடு பரவலழுத்தம் (reduced osmotic pressure) எனப்படும் C யின் மதிப்பு பூஜ்யத்தை நெருங்கும் போது,

$$\lim_{C \to O} \left(\frac{\pi}{C}\right) = \frac{RT}{M}$$

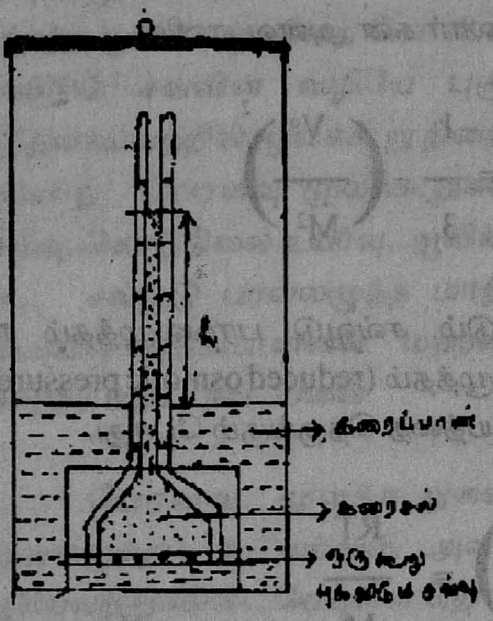
அல்லது,

$$M = \frac{RT}{(\pi/c)_o}$$



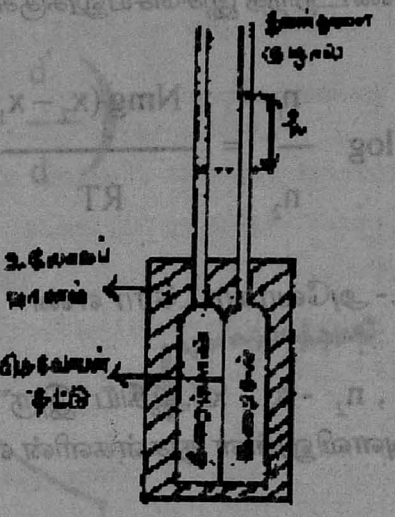
$\frac{\pi}{C}$ மதிப்புகளை C மதிப்புகளுக்கு எதிராக வரைபடம் வரைந்தால் நேர் கோடு கிட்டும். நேர்கோட்டை பூஜ்ய செறிவின் மதிப்பு வரை நீட்டித்தால், இடைவெட்டு தூரம் RT/M மதிப்பைத் தரும். இதிலிருந்து மூலக்கூறு நிறையைக் கணக்கிடலாம்.

ஆய்வு முறை



சவ்வூடு பரவலழுத்த மானியைப் பயன்படுத்தி ஆய்வுகளை நிகழ்த்தலாம். ஒரு துருப்பிடிக்காத எஃகுக் (Stainless steel) கலத்தில் மேற்புறத்தில் அளவுகள் குறிக்கப்பட்ட நுண்துளைக் குழாய் பொருத்தப்பட்டு உள்ளது. இதன் அடிப்புறம் ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வினால் இறுகக் கட்டி மூடப்பட்டு உள்ளது. ஆய்வுக்கு உரிய கரைசல், நுண்துளைக் குழாயின் கடைமட்ட நுனி வரை இக்கலத்தில் நிரப்பப்படுகிறது. அளவுகோலில் அதன் அளவு குறிக்கப்படுகிறது. தூய கரைப்பான் நிரம்பிய கண்ணாடிப் பாத்திரத்தில் இவ்வமைப்பு பொருத்தப்படுகிறது. போதிய நேரம் அனுமதித்தால், இதனுள் சவ்வூடு பரவல் நிகழ்ந்து, கரைப்பான் மூலக்கூறுகள் கரைசலினுள் புகுந்திருக்கும். இதன் விளைவாக நுண் துளைக் குழாயில் கரைசலின் மட்டம் உயரும். சமநிலை எய்தியதும், கரைசலின் மட்ட உயர்வு 'h' அளக்கப்படுகிறது. கரைசலின் அடர்த்தி d, புவி ஈர்ப்பு விசை g எனில், $\pi = hdg$ என்ற தொடர்பிலிருந்து, சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் கணக்கிடப்படும். வெவ்வேறு செறிவுள்ள கரைசல்களைப் பயன்படுத்தி, π கணக்கிடப்பட்டு, π/c க்கு எதிரான C யின் வரைபடம் வரையப்படும்.

ஃப்யூவோஸ் - மீட் (Fuos - mead) பரவலழுத்த மானியையும் இதற்குப் பயன்படுத்தலாம். இரு உட்புழை கொண்ட உலோகப் பாளங்கள் ஒரு செலோபன் தட்டினால் பிரித்து வைக்கப் பட்டுள்ளன. இரண்டிலும் நுண்துளைக் குழாய்கள் பொருத்தப்பட்டுள்ளன. உலோகப் பாளங்களின் உட்புழைகள் கரைப்பானாலும் கரைசலாலும் நிரப்பப்படுகின்றன. சவ்வூடு பரவல் நிகழ்ந்து சமநிலை எய்தியதும் நுண்துளைக் குழாயில் கரைசலின் மட்டம் h அளக்கப்படுகிறது.



3. மீமைய விலக்க முறை

பேரளவு மூலக்கூறு கரைசலைத் தங்க வைத்தால், புவி ஈர்ப்பு விசையால் துகள்கள் அடியிற் படியும் வேகம் மிகவும் குறைவு. படிதலைப் பல்லாயிரம் மடங்கு விரைவு படுத்த உதவுவது மீமைய விலக்கப் பொறியாகும். அது ஒரு நொடியில் சுழலும் சுழற்சியின் எண்ணிக்கையை அதிகரித்தால், படிதல் வேகமும் அதிகரிக்கும். மீமைய விலக்கப் பொறியைப் பயன்படுத்தி இரண்டு வழிகளில் பேரளவு மூலக்கூறுகளின் மூலக்கூறு நிறையைக் கணக்கிடலாம்.

a) படிதல் சமநிலை முறை

புவிஈர்ப்பு விசையால் துகள்கள் படிகையில் ஒரு சமநிலை ஏற்படுகிறது. அவ்வமயம், துகள்கள் கீழ்நோக்கிப்படியும் வேகமும்,

வெப்பச் சலனத்தாலும் பிரௌனியன் சலனத்தாலும் அவை மேல் நோக்கி விரவும் வேகமும் சமமாக இருக்கும். பெர்ரின் என்பவர் கண்டறிந்த இச்செயலுக்குக் கீழ்க்காணும் சமன்பாடு பொருந்தும்.

$$\log \frac{n_1}{n_2} = \frac{Nmg(x_2 - x_1)}{RT}\left(1 - \frac{d'}{d}\right)$$

N - அவோகாட்ரோ எண்

n_1, n_2 - x_1, x_2 ஆகிய இரு வீழ்ச்சி மட்டங்களில் ஓரலகு கன அளவிலுள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கை

d - துகளின் அடர்த்தி
d' - திரவ ஊடகத்தின் அடர்த்தி
m - துகளின் நிறை
g - புவி ஈர்ப்பு விசை
மூலக்கூறு நிறை $M = m \times N$ என்பதால் சமன்பாட்டை

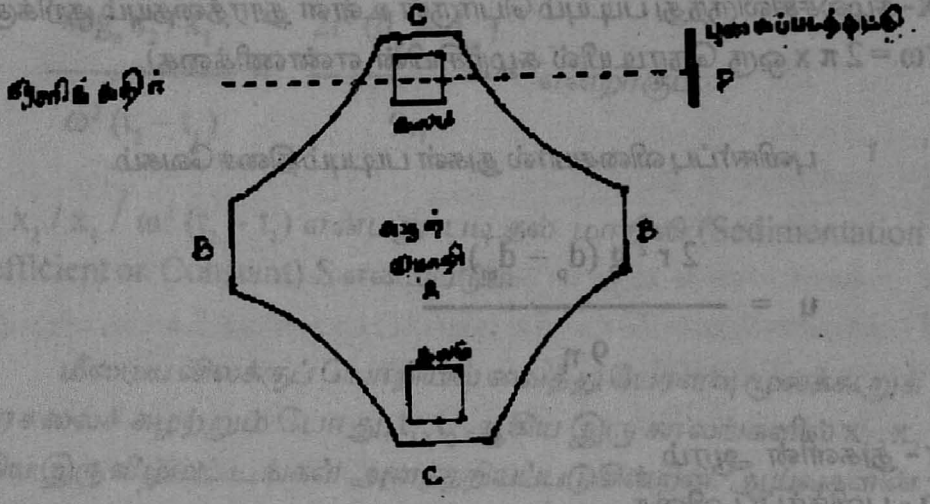
$$\log \frac{n_1}{n_2} = \frac{Mg(x_2 - x_1)}{RT}\left(1 - \frac{d'}{d}\right)$$

என்று திருத்தியமைக்கலாம்.

துகள்கள் புவிஈர்ப்பு விசையினால் மட்டுமே படிய வேண்டுமாயின் பல மாதங்களாகும். மீமைய விலக்கப் பொறியை பயன்படுத்தினால் சில நாட்களிலேயே சம நிலை எய்தப்படும். சமன்பாட்டிலும் அதற்கேற்ற திருத்தம் செய்யப்பட வேண்டும். புவிஈர்ப்பு விசைக்குரிய ஆக்கக்கூறான $g(x_2 - x_1)$, மைய விலக்கத்திற்குரிய

$\frac{1}{2}\omega^2 (x_2^2 - x_1^2)$ என்ற ஆக்கக்கூறால் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது.

$$\log \frac{n_1}{n_2} = \frac{M\omega^2 (x_2^2 - x_1^2)}{2RT} \left(1 - \frac{d'}{d}\right)$$



மீமைய விலக்கப்பொறி BB என்ற அச்சின் வழியே மிக விரைவாகச் சுழலும் சுழற்பொறி Aயை உடையது. குவார்ட்ஸ் சாளரம் பொருத்தப்பட்ட C என்ற கலத்தில் ஆய்வுக்குரிய கரைசல் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. அதன் வழியாகச் செலுத்தப்படும் ஒளிக்கதிர் புகைப்படத் தட்டில் பட வைக்கப்படுகிறது. x_2, x_1 என்ற இரு வீழ்ச்சி மட்டங்களில் (depths) உறிஞ்சப்படும் ஒளியின் அளவைப் புகைப்படத் தட்டிலிருந்து அறியலாம். எந்தவொரு மட்டத்திலும் உறிஞ்சப்படும் ஒளியின் அளவு, அந்த மட்டத்திலிருக்கும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கைக்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கும் இதனடிப்படையில் n_1/n_2 விகிதம் கிடைக்கும். கோண திசை வேகம் ω மீமைய விலக்கப் பொறியின் சுழற்சி வேகத்திலிருந்து

கணக்கிடப்படும். d, d' மதிப்புகளும் தெரிந்தால், மூலக்கூறு நிறையைக் கணக்கிடலாம்.

b) படிதல் திசை வேக முறை (Sedimentation velocity method)

புவிஈர்ப்பு விசையால் மெதுவாகப் படியக்கூடிய பேரளவு மூலக்கூறுகளை மீமைய விலக்கப் பொறியால் மிக விரைவாகப் படியச் செய்யலாம். மைய விலக்கு விசைப்புலத்தில் முடுக்கத்தின் அளவு $\omega^2 x$ ஆகும். இதில் ω கோண திசை வேகத்தையும், x - சுழலச்சிலிருந்து படியும் பொருள் உள்ள தூரத்தையும் குறிக்கும். ($\omega = 2\pi x$ ஒரு நொடியில் சுழற்சியின் எண்ணிக்கை).

புவிஈர்ப்பு விசையால் துகள் படியும் திசை வேகம்.

$$u = \frac{2 r^2 g (d_p - d_m)}{9 \eta}$$

r - துகளின் ஆரம்
g - புவிஈர்ப்பு விசை
d_p - துகளின் அடர்த்தி
d_m - ஊடகத்தின் அடர்த்தி
η - ஊடகத்தின் பாகுத்தன்மை குணகம்

மைய விலக்கு விசைப் புலத்தில், திசைவேகம் dx / dt ஆகும். சமன்பாட்டில் புவிஈர்ப்பு விசை, முடுக்கத்தால் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது.

$$\frac{dx}{dt} = u = \frac{2r^2 \omega^2 x (d_p - d_m)}{9\eta}$$

$t = t_1$, $t = t_2$ என்ற காலங்களில், $x = x_1$, $x = x_2$ என்ற வீழ்மட்ட வரம்புகளுக்குள் இச்சமன்பாட்டைத் தொகைப்படுத்தினால்,

$$\log_e \frac{x_2}{x_1} = \frac{2r^2 \omega^2 (d_p - d_m)}{9\eta} (t_2 - t_1)$$

இதனை மாற்றியமைத்தால்,

$$\frac{\log_e x_2 / x_1}{\omega^2 (t_2 - t_1)} = \frac{2r^2 (d_p - d_m)}{9\eta}$$ என்றாகும்.

$\log_e x_2 / x_1 / \omega^2 (t_2 - t_1)$ என்பது படிதல் மாறிலி (Sedimentation Coefficient or Constant) S எனப்படும்

மீமைய விலக்குப் பொறியில் வைத்து பேரளவு மூலக்கூறுக் கரைசலைச் சுழற்றும் போது, t_1, t_2 ஆகிய இரு காலங்களில் x_1, x_2 ஆகிய இரு வீழ்மட்டங்கள் அளந்தறியப்படுகின்றன. ஆய்வுகளின் மூலம் துகளின் ஆரம் r நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

துகளின் நிறை $= 4 / 3 \pi r^3 d_p$

அதன் மூலக்கூறு நிறை $M = 4 / 3 \pi r^3 d_p . N$.

(N-அவோகாட்ரோ எண்).

4. ஒளிச்சிதறல் முறை (Light scattering method)

பேரளவு மூலக்கூறின் துகள்களால் சிதறப்படும் ஒளியை அளப்பதன் மூலம் மூலக்கூறு நிறை கணக்கிடப்படுகிறது. வெப்பச் சலனத்தால், ஒரு திரவத்தின் சிறிய கன அளவிற்குள் இருக்கும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை மாறிக் கொண்டே இருக்கும். ஆகவே,

ஒளிவிலகல் எண்ணும் மாறியவாறிருக்கும். தெளிவான திரவத்திற்குள் செலுத்தப்படும் ஒளி சிறிதளவேனும் சிதறப்படும். திரவத்தில் ஒரு கரைபொருளைச் சேர்த்தால், அடர்த்தி மாற்றங்கள் அதிகரிக்கும்; ஒளிவிலகல்எண்மாற்றங்களும்அதிகரிக்கும்;ஒளிச்சிதறலும்அதிகரிக்கும் இதன் காரணமாய் கரைசால் கலங்கலாய்த் தோற்றமளிக்கும்.

'ஒரு கரைசலினுள், 1 செ.மீ. நீள ஒளிக்கதிர்த்தடத்தில் சிதறுதலுக்குள்ளாகும் படுகதிர்பின்னம்' அக்கரைசாலின் கலங்கல் நிலை (Turbidity) எனப்படும். இதற்குரிய சமன்பாடு,

$$I = I_0 e^{-T\,l}$$

l - ஒளிக்கதிர்த் தடநீளம்

T - கலங்கல் நிலை

I_0 - கரைசாலின் மீது படுகதிரின் செறிவு

I - கரைசாலினுள் 1செ.மீ.நீளத்திற்குப் பயணித்தபின் வெளிப்படும் கதிரின் செறிவு

கரைசாலினுள், படுகதிருக்கு 90° கோணத்தில் சிதறப்படும் ஒளியின் செறிவை, ஒளிமானி (Photometer)யின் உதவியால் அளந்து, அதிலிருந்து T யின் மதிப்பு கணக்கிடப்படுகிறது. துகளின் மூலக்கூறு நிறைக்கும் கலங்கல் நிலைக்கும் உள்ள தொடர்பு:

$$\lim_{C \to O} \frac{HC}{T} = \frac{1}{M}$$ ஆகும்.

C - பேரளவு மூலக்கூறு கரைசலின் செறிவு

M - மூலக்கூறு நிறை

H - குறிப்பிட்ட பேரளவு மூலக்கூறு ஊடகம் இணைக்கான மாறிலி

$$H = \frac{32 \pi^3 n_o \left(\frac{dn}{dc}\right)}{3N \lambda^4}$$

n_o - பிரிகை ஊடகத்தின் ஒளி விலகல் எண்

λ - ஒளிக்கதிரின் அலை நீளம்

$\frac{dn}{dc}$ - செறிவு மாற்றத்திற்கேற்ப ஒளி விலகல் எண்ணில் ஏற்படும் மாற்றம்

வெவ்வேறு செறிவுகளில் H, T ஆகியவற்றின் மதிப்புகளை நிர்ணயித்த பின், C யின் மதிப்பிற்கெதிராக HC / T யின் மதிப்பு வரைபடம் வரையப்படுகிறது. கிடைக்கும் நேர்கோடு C = 0 நிலைக்கு நீட்டிக்கப்படுகிறது. அதன் இடைவெட்டு தூரம் 1/M மதிப்பைத் தரும்.

சவ்வூடு பரவலழுத்த முறையில் எண்ணிக்கை சராசரி மூலக்கூறு நிறையும், படிதல் முறை மற்றும் ஒளிச்சிதறல் முறை மூலம் நிறை சராசரி மூலக்கூறு நிறையும் கணக்கிடப்படும். பாகுத்தன்மை முறையில் $\overline{M}_n$, $\overline{M}_m$ இரண்டிற்கும் இடைப்பட்ட மதிப்புகள் கிடைக்கும்.

வினாக்கள்

1. பேரளவு மூலக்கூறுகள் என்றால் என்ன?

2. எண்ணிக்கை சராசரி மூலக்கூறு நிறை, நிறை சராசரி மூலக்கூறு நிறை என்றால் என்ன?

3. வரையறை தருக: (i) ஒப்பீட்டுப் பாகுத்தன்மை (ii) நியம பாகுத்தன்மை (iii) குறுக்கப்பட்ட பாகுத்தன்மை (iv) உள்ளார்ந்த பாகுத்தன்மை. எண்ணிக்கை சராசரி மூலக்கூறு நிறையைப் பாகுத்தன்மை முறை மூலம் எவ்வாறு நிர்ணயிக்கலாம்?

4. பேரளவு மூலக்கூறுகளின் மூலக்கூறு நிறையை நிர்ணயிக்கும் சவ்வூடு பரவலழுத்த முறையை விவரிக்க.

5. படிதல் சமநிலை முறை, படிதல் திசை வேக முறை ஆகியவற்றைப் பயன்படுத்தி பேரளவு மூலக்கூறுகளின் நிறையை நிர்ணயிப்பது எவ்வாறு?

6. நிறை சராசரி மூலக்கூறு நிறையை நிர்ணயிக்கும் ஒளிச்சிதறல் முறையை விவரிக்க.

திருமதி. சுதா சௌந்திரபாண்டியன்

14. நிலைமை விதி
(Phase Rule)

பலபடித்தான அமைப்பில் உள்ளடங்கிய ஒருபடித்தான நிலைமைகளுக்கிடையே நிலவும் சமநிலை, வெப்பநிலை, அழுத்தம், இயைபு ஆகியவற்றால் மாறும் போக்கை விளக்கும் வண்ணமாக, வில்லார்டு கிப்ஸ் என்ற இயற்பியல் வல்லுநர் 1874ம் ஆண்டு வகுத்ததே நிலைமை விதி எனப்படும். இதற்கு விதிவிலக்குகள் கிடையா. இவ்விதியை வெப்ப இயக்க இயலிலிருந்து வருவிக்க முடியும். பொருட்களின் தன்மை பற்றி எந்த மேற்கொள்ளுதலும் இதில் கிடையாது.

நிலைமை விதியின்படி, பல நிலைமைகட்கிடையே நிலவும் சமநிலை, வெப்பநிலை, அழுத்தம், செறிவு ஆகியவற்றாலன்றி வேறெந்தச் சூழ்நிலைகளாலும் பாதிக்கப்படாதபோது, அந்த அமைப்பின் கட்டின்மை எண், கூறுகளின் எண், நிலைமைகள் ஆகியவை கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் தொடர்புப்படுத்தப் பட்டுள்ளன.

$$F = C - P + 2.$$

F - கட்டின்மை எண்
C - கூறுகளின் எண்
P - நிலைமைகள்

இவ்விதியில் பயன்படுத்தப்படும் குறியீட்டுச் சொற்களின் விளக்கங்களாவன:

நிலைமை Phase - P

பலபடித்தான ஓர் அமைப்பில் உள்ளடங்கிய, அமைப்பின் பிற பகுதிகளிலிருந்து தெளிவான வரம்புகளால் பிரிக்கப்பட்ட,

வெளிப்படையாகப் புலப்படும் வகையில் உள்ள, எளிதான முறைகளால் பிரிக்கப்படக்கூடிய, ஒருபடித்தான பகுதி நிலைமை எனப்படும். ஓர் அமைப்பு, ஒன்று அல்லது ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட நிலைமைகளைப் பெற்றிருக்கலாம்.

a. தூய நிலையிலிருக்கும் ஒரு வேதிப்பொருளைக் கொண்ட அமைப்பு ஒரே நிலைமையிலிருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, ஆக்ஸிஜன் - வாயு நிலை; பென்சீன் - திரவ நிலை; பனிக்கட்டி - திண்ம நிலை. பனிக்கட்டி ஒரே கட்டியாக இருப்பினும், பல துண்டுகளாக இருப்பினும் அதன் நிலைமை ஒன்றே.

b. வாயுக்களின் கலவை ஒருபடித்தான அமைப்பாகி விடுவதால் அதில் நிலைமை ஒன்று. எடுத்துக்காட்டாக O_2, N_2 ஆகிய வாயுக்களின் கலவை ஒரு நிலைமை கொண்ட அமைப்பாகும்.

c. அவ்வாறே, இரண்டறக் கலந்த திரவங்களின் கலவையும் (எத்தனால் -- நீர்) ஒரு நிலைமை கொண்ட அமைப்பாகும்.

d. ஒன்றிலொன்று கலவாத இரு திரவங்கள் இரு அடுக்குகளாக உள்ள ஓர் அமைப்பில், நிலைமைகள் இரண்டு.

e. சோடியம் குளோரைடு போன்ற உப்பின் நீர்க்கரைசல் ஒருபடித்தானது. ஆகவே அதில் நிலைமை ஒன்று.

f. ஆனால், சோடியம் குளோரைடு பூரிதக் கரைசலில், கரையாத நிலையிலிருக்கும் திண்ம சோடியம் குளோரைடு, திரவ நிலையில் நீர்க்கரைசலில் கரைந்துள்ள சோடியம் குளோரைடுடன் சமநிலையில் இருக்குமானால், அவ்வமைப்பில் திண்மம், திரவம் ஆகிய நிலைமைகள் இரண்டு.

g. வெவ்வேறு இயற்பிய, வேதியப் பண்புகளைப் பெற்ற பல திண்மங்களை உடைய அமைப்பில் எத்தனை திண்மங்கள் உள்ளனவோ அத்தனை நிலைமைகள் உள்ளன.

h. ஒரே வேதிப்பொருளின் வெவ்வேறு புறவேற்றுருக்களின் கலவையிலும் நிலைமைகளின் எண்ணிக்கை, புறவேற்றுருக்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமாகும்.

மேற்கண்ட நிபந்தனைகளின்படி,

i. திரவ நீர் மட்டும் உள்ள அமைப்பில் நிலைமை ஒன்று.

ii. திரவ நீர் அதனுடைய நீராவியுடன் சமநிலையில் இருக்கும்போது நிலைமைகள் இரண்டு.

iii. திரவ நீர், நீராவி, பனிக்கட்டி ஆகிய மூன்றையும் உள்ளடக்கிய அமைப்பில் நிலைமைகள் மூன்று.

iv. ஒரு மூடிய கலனில் கால்சியம் கார்பனேட்டை வெப்பச்சிதைவு செய்யும்போது அவ்வமைப்பில் இரு திண்ம நிலைமைகளும் ஒரு வாயு நிலைமையும் உள்ளன.

$$Ca\ CO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

திண்மம் திண்மம் வாயு

கூறுகளின் எண்ணிக்கை (No of Components - C)

அமைப்பிலுள்ள ஒவ்வொரு நிலைமையின் இயைபையும் சமன்பாட்டின் வாயிலாக உணர்த்துவதற்குத் தேவையான, சார்பற்ற வேதிப் பொருட்களின் குறைந்தபட்ச எண்ணிக்கையே கூறுகளின் எண்ணிக்கையாகும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்

a. நீர், பனிக்கட்டி, நீராவி ஆகிய மூன்று நிலைமைகளில் இருப்பினும், ஒவ்வொரு நிலைமையிலும் உள்ள வேதிப்பொருள் H_2O என்ற ஒன்றேயாகும். எனவே இது ஒருகூறமைப்பு (One - Component System) எனப்படும்.

b. அவ்வாறே சல்பர் என்ற ஒரு வேதிப்பொருள் மட்டும் ராம்பிக் (Rhombic), மானோ கிளினிக் (monoclinic) ஆகிய இரு படிக வடிவங்களிலும், மற்றும் திரவம், ஆவி ஆகிய நிலைமைகளிலும் இருக்கக்கூடும். இதுவும் ஒருகூறமைப்பாகும்.

c. கால்சியம் கார்பனேட் சிதைவு: ஒரு மூடிய கலனில்

$$CaCO_3 \underset{(s)}{\rightleftharpoons} CaO \underset{(s)}{} + CO_2 \underset{(g)}{}$$

என்ற சமநிலைக்கு ஏற்ப கால்சியம் கார்பனேட் வெப்பச் சிதைவடையும் போது, இந்த அமைப்பில் மூன்று நிலைமைகள் உள்ளன. ஒவ்வொரு நிலைமையின் இயைபையும் ஏதேனும் இரண்டு கூறுகளின் உதவியுடன் உணர்த்த முடியும். CaO, CO_2 ஆகிய இரண்டையும் இரு கூறுகளாக எடுத்துக் கொண்டால்,

நிலைமை		கூறுகள்
$CaCO_3$	$\rightleftharpoons$	$CaO + CO_2$
CaO	$\rightleftharpoons$	$CaO + O\,CO_2$
CO_2	$\rightleftharpoons$	$O\,CaO + CO_2$

என்றவாறு எழுத முடியும்.

$CaCO_3$, CaO ஆகிய இரண்டு கூறுகளையும் எடுத்துக் கொண்டால்,

நிலைமை		கூறுகள்
$CaCO_3$	=	$CaCO_3 + O\ CaO$
CaO	=	$O\ CaCO_3 + CaO$
CO_2	=	$CaCO_3 - CaO$

என்று குறிப்பிடலாம்.

$CaCO_3$, CO_2 என்பவை இரு கூறுகளானால்,

நிலைமை		கூறுகள்
$CaCO_3$	=	$CaCO_3 + O\ CO_2$
CaO	=	$CaCO_3 - CO_2$
CO_2	=	$O\ CaCO_3 + CO_2$

எவ்வகையில் நோக்கினும் ஒவ்வொரு நிலைமையையும் இரு வேதிப் பொருட்களைக் கொண்டு உணர்த்த முடிவதால் இது இருகூறமைப்பாகும் (Two Component System).

கட்டின்மை எண்: Degrees of Freedom

ஓர் அமைப்பை முழுமையாக வரையறுத்துக் கூறும் பொருட்டு குறிப்பிடப்பட வேண்டிய வெப்பநிலை, அழுத்தம், செறிவு போன்ற சார்பிலா மாறிகளின் குறைந்த பட்ச எண்ணிக்கையே கட்டின்மை எண் எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக,

a. ஒரு தூய வாயுவிற்கான சமன்பாடு $PV = RT$. இச்சமன்பாட்டில் P, V, T ஆகிய மூன்று பண்புகளுள், ஏதேனும் இரண்டின் மதிப்பு அறியப்பட்டால் மூன்றாவதன் மதிப்பைக் கணக்கிட முடியும். ஆகவே அவ்வமைப்பைப் பற்றிய முழுமையான தகவலறியத் தேவையான மாறிகளின் எண்ணிக்கை 2 ஆகும். அதாவது, அமைப்பின் கட்டின்மை எண் 2.

b. இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட வாயுக்கள் கலந்திருக்கும் ஓர் அமைப்பை முற்றிலும் வர்ணிக்க அழுத்தம், வெப்பநிலை, செறிவு ஆகிய மூன்று தகவல்களும் அவசியம். ஆகவே அமைப்பின் கட்டின்மை எண் 3.

c. நீராவியுடன் சமநிலையில் இருக்கும் நீரின் வெப்பநிலையும் அழுத்தமும் மாறும் தன்மையுடையன. எனினும் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், அழுத்தத்தின் மதிப்பு மாறாததாக இருக்கும். ஆகவே அமைப்பைப் பற்றி அறிந்து கொள்ள இவற்றுள் ஏதேனும் ஒன்றைப் பற்றிய தகவல் போதுமானது. ஆகவே அமைப்பின் கட்டின்மை எண் = 1.

d. சோடியம் குளோரைடின் பூரித நீர்க் கரைசலின் கட்டின்மை எண் = 1. ஏனெனில்,

$$\text{NaCl திண்மம்} \rightleftharpoons \text{NaCl கரைசல்} \rightleftharpoons \text{நீராவி}$$

என்ற அமைப்பில் சோடியம் குளோரைடின் கரைதிறனும் ஆவி அழுத்தமும், குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் மாறாத அமைப்பை உடையன. எனவே அமைப்பின் வெப்பநிலை பற்றிய தகவல் மட்டுமே போதுமானது.

e. பனிக்கட்டி $\rightleftharpoons$ நீர் $\rightleftharpoons$ நீராவி என்ற அமைப்பில், இத்தகைய சமநிலை ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையிலும் குறிப்பிட்ட அழுத்தத்திலும் மட்டுமே நிலவ முடியும். எனவே இவ்வமைப்பிற்குச் சார்பிலா மாறிகள் ஏதும் கிடையா. அவ்வாறாயின் கட்டின்மை எண் = 0 ஆகும்.

நிலைமைகட்கிடையே வெப்ப இயக்க நிபந்தனை

a , b ஆகிய இரு நிலைமைகளை உடைய ஓர் அமைப்பிலுள்ள ஒரு கூறின் dn_1 மோல்கள் a நிலைமையிலிருந்து

b நிலைமைக்கு இடம் பெயர்கின்றன எனக் கொள்வோம். a நிலைமையில் வேதி ஆற்றல் மாற்றம் $-\mu_{1a}\, dn_1$; b நிலைமையில் வேதி ஆற்றல் மாற்றம் $+\mu_{1b}\, dn_1$ ஆகும். இந்த மாறுதலுக்கான கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றல்

$$\Delta G = -\mu_{1a}\, dn_1 + \mu_{1b}\, dn_1 .$$

ஆனால், நிலைமைகளுக்கிடையே சமநிலை நிலவும் போது, $\Delta G = 0$.

$$\therefore\ \mu_{1a}\, dn_1 = \mu_{1b}\, dn_1$$

அல்லது, $\mu_{1a} = \mu_{1b}$

சமநிலையிலிருக்கும் ஓர் அமைப்பில், ஒரு கூறின் வேதி ஆற்றல் எல்லா நிலைமைகளிலும் சமமாக இருக்கும்.

நிலைமை விதியை வருவித்தல்

P நிலைமைகளும் C கூறுகளும் உள்ள ஒரு பலபடித்தான அமைப்பின் கட்டின்மை எண் நிர்ணயிக்கப்பட வேண்டும்.

கட்டின்மை எண் = அமைப்பை விளக்கும் மாறிகளின் எண்ணிக்கை – அவற்றிற்கிடையே உள்ள தொடர்புகளின் எண்ணிக்கை.

அமைப்பை விளக்கும் மாறிகளின் மொத்த எண்ணிக்கை

i. வெப்பநிலை: சமநிலையிலிருக்கும் போது எல்லா நிலைமைகளும் ஒரே வெப்பநிலையிலிருக்கும். ஆகவே வெப்பநிலை என்பது அமைப்பின் சார்பிலா மாறிகளுள் ஒன்றாகும்.

ii. அழுத்தம்: சமநிலையிலிருக்கும் போது எல்லா நிலைமைகளும் ஒத்த அழுத்தத்தைப் பெற்றிருக்கும். ஆகவே அழுத்தம் என்பது அமைப்பின் மற்றொரு சார்பிலா மாறியாகும்.

iii. இயைபு: ஒரு நிலைமையில் A, B ஆகிய இரு கூறுகள் இருந்தால், அவற்றுள் ஒன்றின் இயைபு அறிந்தால்,மற்றொன்று அதிலிருந்து வெளிப்படும். மூன்று கூறுகள் இருந்தால், அவற்றுள் இரண்டின் செறிவு மட்டும் தெரிந்தால் போதுமானது. இவ்வாறாக, C கூறுகள் இருந்தால் (C – 1) கூறுகளின் செறிவுகள் தெரிய வேண்டும். P நிலைமைகளில், தெரிய வேண்டிய செறிவுகளின் எண்ணிக்கை P (C – 1) ஆகும்.

அமைப்பை விளக்கும் மாறிகளின் மொத்த எண்ணிக்கை } = P (C – 1) + 1 + –1 இயைபிற்காக வெப்பநிலை அழுத்தம்

= P (C – 1) + 2.

தொடர்புகளின் எண்ணிக்கை

அமைப்பு சமநிலையிலிருக்கும் போது, எல்லா நிலைமைகளிலும் ஒரு கூறு ஒத்த வேதி ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கும். α, β, γ ஆகிய மூன்று நிலைமைகளில் i என்ற கூறின் வேதி ஆற்றல்களுக்கிடையே உள்ள தொடர்பை இரண்டு சமன்பாடுகளின் மூலம் விளக்கலாம்.

$$\mu i_{\alpha} = \mu i_{\beta}$$

$$\mu i_{\alpha} = \mu i_{\gamma}$$

P நிலைமைகளில் ஒரு கூறின் வேதி ஆற்றல்களுக்கிடையே உள்ள தொடர்பை விளக்க, (P – 1) சமன்பாடுகள் தேவை.

P நிலைமைகளில் C கூறுகளின் வேதி ஆற்றல்களுக்கிடையே உள்ள தொடர்பை விளக்க, C (P – 1) சமன்பாடுகள் தேவை.

கட்டின்மை எண் = அமைப்பை விளக்கும் மாறிகளின் எண்ணிக்கை – மாறிகளுக்கிடையே உள்ள தொடர்புகளை விளக்கும் சமன்பாடுகளின் எண்ணிக்கை

$$= P(C-1) + 2 - C(P-1)$$

$$F = PC - P + 2 - CP + C$$

$$\boxed{F = C - P + 2}$$

நிலைமை விதியின் வரையறைகள்

i. அமைப்பிலுள்ள அனைத்து நிலைமைகளும் ஒரே அழுத்தத்திலும், புவிஈர்ப்பு விசைக்குட்பட்டும் இருக்க வேண்டும்.

ii. வெப்பநிலை, அழுத்தம், செறிவு ஆகிய மாறிகள் மட்டுமே அமைப்பை பாதிப்பன; மின், காந்த விசைகளால் அமைப்பு பாதிக்கப்படக் கூடாது.

iii. புறப்பரப்பிழுவிசையினால் ஆவி அழுத்தம் பாதிக்கபடக் கூடிய வகையில் திண்மம், திரவம் ஆகிய எந்த நிலைமையும் நுண்ணளவில் இருக்கக் கூடாது.

iv. ஒத்த ஆவியழுத்தமுடைய இரு நிலைமைகள் இருப்பின் அவை ஒரு நிலைமையாகவே கருதப்பட வேண்டும்.

நிலைமை விதியின் பயன்கள்

i. அமைப்புகளின் சமநிலைத் தன்மைகளை வகைப்படுத்த உதவும்.

ii. ஒத்த கட்டின்மை எண் கொண்ட வெவ்வேறு அமைப்புகள் ஒரே மாதிரியான மாற்றங்களுக்கு உள்ளாகும். அத்தகைய மாற்றங்களை அறிந்து கொள்ள உதவும்.

iii. பேரளவுடைய அமைப்புகளுக்கே பயன்படுத்தப்படுவதால் மூலக்கூறு அமைப்புகளைப் பற்றித் தெரிந்திருக்க வேண்டிய அவசியமில்லை.

iv. அமைப்பிலுள்ள பொருட்களின் அளவு பற்றி எந்த வரையறையும் கிடையாது.

v. குறிப்பிட்ட சூழ்நிலையில் பல பொருட்கள் ஒருங்கே அமைந்தால், அவற்றிடையே சமநிலை ஏற்படுமா அல்லது சமநிலை ஏற்பட அவற்றிடையே மாற்றங்கள் அவசியமா என்பது பற்றி நிலைமை விதியின் மூலம் அறியலாம்.

குறைகள்

1. ஏற்கனவே சமநிலை எய்திய அமைப்புகளுக்கு மட்டுமே பொருந்தும்.

2. அமைப்பில் எத்தனை சமநிலைகள் உருவாதல் சாத்தியம் என்பதைக் காட்டாது, ஒரு குறிப்பிட்ட சமநிலையைப் பற்றி மட்டுமே அறியப் பயன்படும்.

3. சமநிலையிலிருக்கும் நிலைமைகளின் எண்ணிக்கையை மட்டுமே நிலைமை விதி தெரிவிக்கிறது; நிலைமைகளிலுள்ள பொருட்களின் அளவுகள் கணக்கிடப்படவில்லை.

4. அமைப்பைப் பாதிக்கக் கூடிய வகையில் மாறும் தன்மை உள்ள காரணிகளின் எண்ணிக்கை, செறிவு தவிர வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகிய இரண்டும் மட்டுமாக இருக்க வேண்டும். இரண்டல்லாது வேறெனில், நிலைமை விதி அதற்கேற்ற முறையில் திருத்தப்பட வேண்டும்.

நிலைமை வரைபடங்கள்

சமநிலையிலுள்ள ஓர் அமைப்பில் பல நிமைமைகள் பங்கு பெறுகின்றன. குறிப்பிட்ட நேரத்தில் எத்தனை நிலைமைகளுக்கிடையே சமநிலை உள்ளது என்பதை வெப்பநிலையும் அழுத்தமும் நிர்ணயிக்கின்றன; அல்லது, அழுத்தம் மாறா நிலையில் வெப்பநிலையும் இயைபும் நிர்ணயிக்கின்றன. இவ்வாறு நிர்ணயிக்கும் காரணிகள் ஆய்வுகளின் மூலம் அளந்தறியப்பட்டு அழுத்தம் - வெப்பநிலை அல்லது வெப்பநிலை - இயைபு வரைபடங்களாகப் பதிவு செய்யப் படுகின்றன. இவை நிலைமை வரைபடங்கள் எனப்படும்.

ஒருகூறமைப்புகள் (One - Component systems)

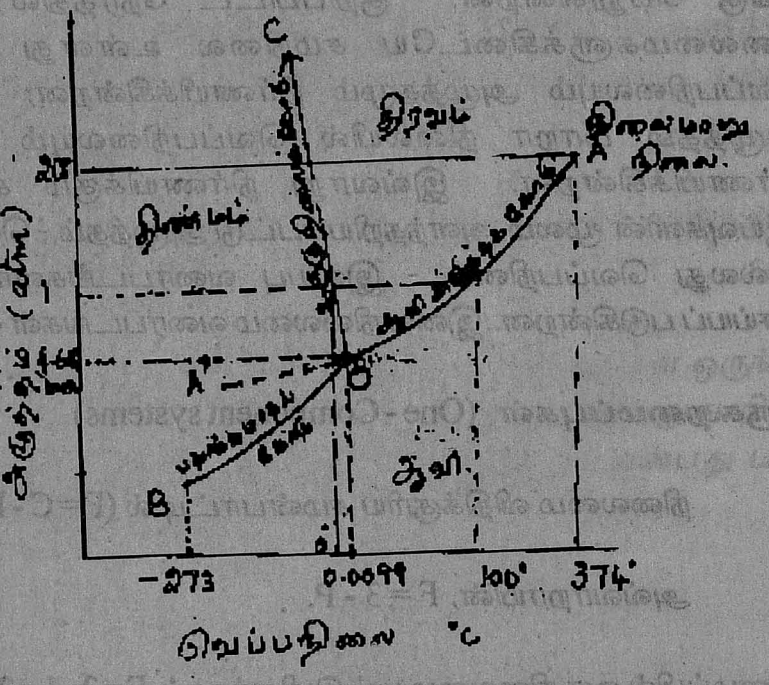
நிலைமை விதிக்குரிய சமன்பாட்டில் $(F = C - P + 2), C = 1$.

அவ்வாறாயின், $F = 3 - P$.

அமைப்பில் ஒரு நிலைமை மட்டுமிருந்தால், $F = 3 - 1 = 2$. அதாவது, அமைப்பைப் பற்றிய முழுமையான விளக்கத்திற்கு அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகிய இரு தகவல்களும் தேவை. இது இருமாறி (bivariant) அமைப்பாகும். சமநிலையில் இரு நிலைமைகள் இருக்குமானால், $F = 3 - 2 = 1$ வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகியவற்றில் ஏதேனும் ஒன்று அறியப்பட்டால் போதுமானது. இது ஒரு மாறி (monovariant) அமைப்பாகும். மூன்று நிலைமைகளும் சமநிலையிலுள்ளபோது $F = 3 - 3 = 0$ வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகிய இரண்டுமே மாறிலிகளாகும். இது இல்மாறி (non-variant) அமைப்பாகும்.

நீர் அமைப்பு

திரவ நீர், பனிக்கட்டி, நீராவி ஆகிய மூன்று நிலைமைகளில் இவ்வமைப்பு இருக்கக்கூடுமெனினும், மூன்று நிலைமைகளிலும் இருப்பதான வேதிக்கூறு H_2O என்ற ஒன்று மட்டுமே. இவ்வமைப்பிற்கு அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகிய இரண்டு மாறிகட்குமிடையே வரைபடம் வரையப்படுகிறது.



படத்தில் காணப்படுபவை

i. பரப்புகள் : AOB, AOC, COB ஆகியவை

ii. கோடுகள் : OA, OB, OC ஆகியவையும் OA' என்ற புள்ளிக் கோடும்

iii. புள்ளிகள் : O, A, B ஆகியவை.

பரப்புகள்

AOC - திரவ நிலைமை
BOC - திண்ம நிலைமை
BOA - ஆவி நிலைமை

ஒவ்வொரு பரப்பிலும் ஒவ்வொரு நிலைமை மட்டுமே உள்ளது. ஆகவே பரப்பினுள் நிலைமை விதிப்படி கட்டின்மை எண் F=1–1+2=2. அதாவது அமைப்பைப் பற்றி முழுமையாக அறிய வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகிய இரு தகவல்களும் அவசியம்.

கோடுகள்

OA, OB, OC ஆகிய மூன்று கோடுகளும் மேற்கூறிய மூன்று பரப்புகளையும் பிரிக்கும் எல்லைக் கோடுகள். இவற்றின் மீது, இவை எவ்விரண்டு நிலைமைகளைப் பிரிக்கின்றனவோ, அவ்விரண்டு நிலைமைகளும் சமநிலையில் இருக்கும். ஆகவே கோடுகளின் மீது, நிலைமை விதிப்படி கட்டின்மை எண் F = 1–2+2=1 ஆகும். அதாவது வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகிய இரண்டினுள் ஏதேனும் ஒன்று அறியப்பட்டால் மற்றொன்றின் மதிப்பு அதன் மூலமே அறியப்படும்.

OA: திரவ நிலைமையையும் ஆவி நிலைமையையும் பிரிக்கும் கோடு. இதில் காணப்படும் சமநிலை நீர் ⇌ நீராவி. இக்கோடு ஆவி அழுத்தக் கோடு எனப்படும். இதன் உயர் மட்ட வரம்பு A நிலைமாறு நிலையைக் (Critical State) குறிக்கும். நிலைமாறு வெப்பநிலை 374°C நிலைமாறு அழுத்தம் 218 atm. இதற்கு மேல் நீரும் நீராவியும் இனம் பிரித்துக் காணவியலா நிலையில் இருக்கும்.

OB: திண்ம நிலைமையையும் ஆவி நிலைமையையும் பிரிக்கும் கோடு. இதில் காணப்படும் சமநிலை பனிக்கட்டி ⇌ நீராவி. இக்கோடு பதங்கமாதல் கோடு எனப்படும். இக்கோடு B என்னும்

தனி சூன்ய வெப்பநிலையில் முடிகிறது. இதற்குக் கீழ் திண்ம நிலையும் ஆவி நிலையும் இனம் பிரித்துக் காணவியலா நிலையில் இருக்கும்.

OC: திண்ம நிலைமையும் திரவ நிலைமையையும் பிரிக்கும் கோடு. இதிலிருக்கும் சமநிலை பனிக்கட்டி $\rightleftharpoons$ நீர். இது உருகுநிலைக் கோடு எனப்படும். அழுத்த மாற்றத்திற்கேற்ப உருகுநிலை எவ்வாறு மாறுகிறது என்பதை இக்கோடு காட்டுகிறது. இதன் சாய்மானம் அழுத்த அச்சை நோக்கி அமைந்துள்ளது. பனிக்கட்டி நீராக உருகும் போது கனஅளவு குறையும். ஆகவே, அழுத்தத்தை அதிகரித்தால் உருகுநிலை குறையும் என்பதை இது காட்டுகிறது.

மும்மைப் புள்ளி (Triple Point) O

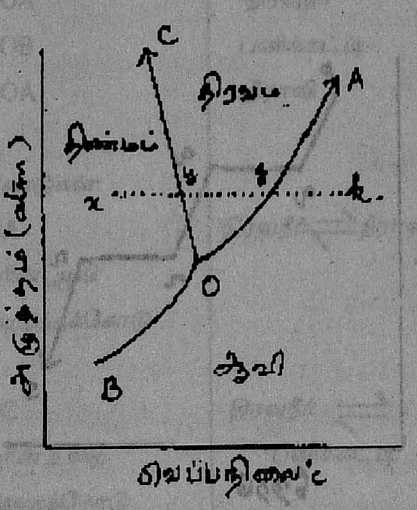
இப்புள்ளியில் OA, OB, OC ஆகிய மூன்று கோடுகளும் சந்திக்கின்றன. இப்புள்ளியில் திரவநீர் $\rightleftharpoons$ பனிக்கட்டி $\rightleftharpoons$ நீராவி என மூன்று நிலைமைகளும் சமநிலையில் உள்ளன. எனவே இது மும்மைப் புள்ளி என்றழைக்கப்படுகிறது. இப்புள்ளியில் நிலைமை விதிப்படி கட்டின்மை எண் $F = 1 - 3 + 2 = 0$. அதாவது ஒரு குறிப்பிட்ட அழுத்த, வெப்ப நிலையில் மட்டுமே இப்புள்ளி மெய்ப்பட முடியும். இவற்றுள் ஏதேனும் ஒன்றின் மதிப்பு மாறினாலும், மூன்று நிலைமைகளில் ஒன்றோ இரண்டோ மறைந்து விடும். இப்புள்ளியில் வெப்பநிலையின் மதிப்பு 0.0099 °C அழுத்தத்தின் மதிப்பு 4.68 mm. Hg.

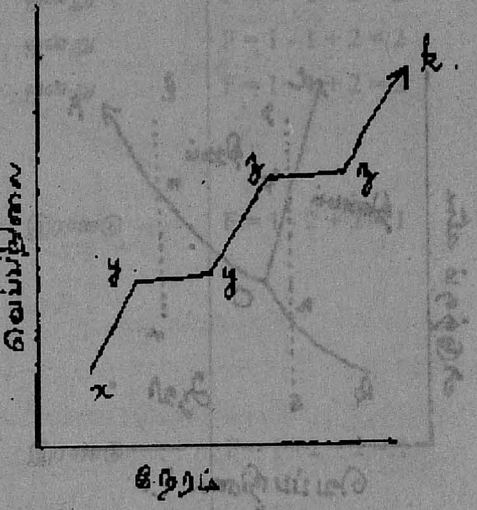
சிற்றுறுதிக்கோடு (Metastable line) OA^1

OA^1 என்பது ஆவி அழுத்தக் கோட்டை திண்மப்பரப்பினுள் நீட்டித்தால் கிட்டுவதாகும். நீர் அதனுடைய ஆவியுடன் சமநிலையில் வைக்கப்பட்டுள்ள மிகவும் தூய்மையான சூழ்நிலையில் அதிக கவனத்துடன் குளிர்விக்கப்பட்டால், 0°c

வெப்பநிலையில் நீர் உறையாமல் மிகைக்குளிர்ப்படுத்தப்படும் (super-cooled). எனவே OA^1 என்பது மிகக் குளிர்ந்த நீரின் ஆவியழுத்தக் கோடு எனப்படும். மிகைக் குளிர்தல் ஒரு சிற்றுறுதி நிலையாகும். இதில் ஏற்படுத்தப்படும் சிறுசலனமும் நீரை உறையச் செய்யும்.

நிலைமைகட்கிடையேயான சமநிலை மீது வெப்பநிலை ஏற்படுத்தும் விளைவு

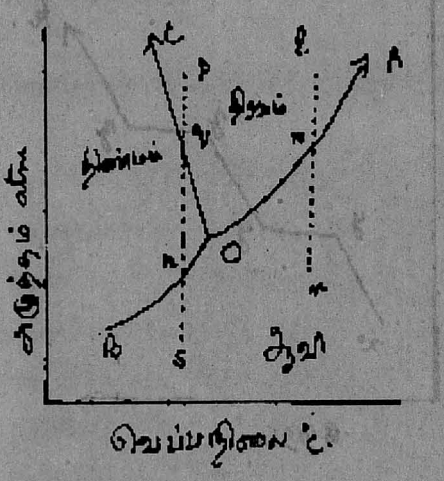


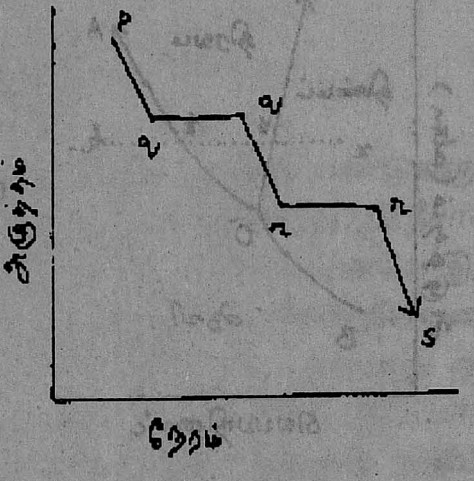


அழுத்தம் மாறா நிலையில், x என்று குறிப்பிடப்படும் அழுத்த, வெப்பநிலைகளில் பனிக்கட்டியாக அமைப்பு உள்ளது. இதன் வெப்பநிலையை மட்டும் அதிகரித்தால், அமைப்பில் ஏற்படும் மாற்றத்தை xy குறிக்கிறது. y என்று குறிப்பிடப்பட்ட வெப்பநிலையில் திண்மம் உருகும்; திண்மமும் திரவமும்சமநிலையில் இருக்கும்; இது காறும் கட்டின்மை எண் இரண்டு என்ற நிலை மாறி கட்டின்மை எண் ஒன்று என்றாகும். மேலும் சூடுபடுத்தினால் வெப்பநிலையும் மாறாநிலையில் பனிக்கட்டி முழுவதும் உருகி திரவநீராகும். இம்மாற்றம்

முழுமையடைந்ததும், அமைப்பின் கட்டின்மை எண் இரண்டாக உயரும்; வெப்பநிலை yz வழியே அதிகரிக்கும். z என்பது திரவம் ஆவியாகும் நிலையைக் குறிக்கும். திரவமும் ஆவியும் சமநிலையில் இருக்கும்போது கட்டின்மை எண் ஒன்று. திரவம் முற்றிலும் ஆவியாகி முடியும்வரை வெப்பநிலை மாறாதிருக்கும்.. இதற்கு மேல் ஆவியின் வெப்பநிலை அதிகரிப்பதை zk காட்டுகிறது.

வெப்பநிலை மாறா நிலையில் அழுத்தமாற்றம் ஏற்படுத்தும் விளைவு





p q r s என்ற கோடு, வெப்பநிலை மாறாநிலையில் அழுத்த மாற்றத்தால் அமைப்பில் ஏற்படும் விளைவுகளைக் காட்டுகிறது. p என்ற ஆரம்ப நிலையில், அமைப்பு திரவமாக உள்ளது. அழுத்தத்தை மட்டும் குறைத்தால், q என்ற நிலையில், திரவத்தோடு சமநிலையில் இருக்கக் கூடிய திண்மம் தோன்றும். திரவம் முழுவதும் உறைந்து திண்மமாகும் வரை வெப்பநிலையோ அழுத்தமோ மாறாது. மாற்றம் முற்றுப் பெற்றதும் qr வழியே அழுத்தம் குறையும். r என்ற நிலையில் ஆவி நிலைமை தோன்றும்.

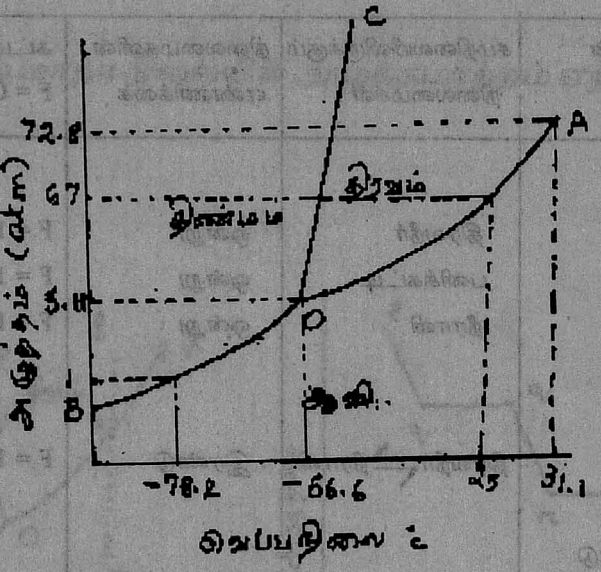
திண்மமும் ஆவியும் சமநிலையில் இருக்கும். பதங்கமாதல் முற்றுப் பெற்றதும் அழுத்தம் S நிலைக்குக் குறையும். இதற்குப் பின் எல்லா குறைந்த அழுத்தங்களிலும் ஆவி நிலை மட்டுமே இருக்கும்.

நீர் – நிலைமை விளக்கப் படத்தின் அம்சங்கள்: ஒரு கூறமைப்பு

வரைபடத்தின் பகுதி	சமநிலையிலிருக்கும் நிலைமைகள்	நிலைமைகளின் எண்ணிக்கை	கட்டின்மை எண் F = C - P + 2
பரப்பு:			
COA	திரவநீர்	ஒன்று	F = 1 - 1 + 2 = 2
COB	பனிக்கட்டி	ஒன்று	F = 1 - 1 + 2 = 2
BOA	நீராவி	ஒன்று	F = 1 - 1 + 2 = 2
கோடுகள்:			
OA நீரின் ஆவி அழுத்தக்கோடு	திரவநீர் ⇌ நீராவி	இரண்டு	F = 1 - 2 + 2 = 1
OC நீரின் உறை நிலைக்கோடு	திரவநீர் ⇌ பனிக்கட்டி	இரண்டு	F = 1 - 2 + 2 = 1
OB பதங்கமாதல் கோடு	பனிக்கட்டி ⇌ நீராவி	இரண்டு	F = 1 - 2 + 2 = 1
OA^1 சிற்றுறுதி ஆவியழுத்தக்கோடு	நீர் ⇌ நீராவி	இரண்டு	F = 1 - 2 + 2 = 1
புள்ளிகள்:			
O மும்மைப்புள்ளி	நீர் ⇌ பனிக்கட்டி ⇌ நீராவி	மூன்று	F = 1 - 3 + 2 = 0

கார்பன் – டை – ஆக்ஸைடு அமைப்பு

கார்பன் - டையாக்சைடின் நிலைமை வரைபடம் நீரின் நிலைமை வரைபடத்தை ஒத்திருக்கிறது.



படத்தில் காணப்படுபவை OA , OB , OC ஆகிய மூன்று கோடுகள் இக்கோடுகளால் பிரிக்கப்பட்டுள்ள AOC , BOC , BOA ஆகிய மூன்று பரப்புகள், மற்றும் மூன்று கோடுகளும் இணையும் மும்மைப்புள்ளி O ஆகியன. இது ஓர் ஒருகூறமைப்பாதலால், எந்த ஒரு பகுதியிலும் நிலைமை விதியைப் பயன்படுத்தி, கட்டின்மை எண்ணைக் கணக்கிட இயலும். $F = C - P + 2$ என்ற நிலைமை விதிச் சமன்பாடு பயன்படுத்தப்படும்.

பரப்புகள்

AOC கார்பன் - டையாக்ஸைடு திரவ நிலையில் உள்ளதைக் குறிக்கிறது. நிலைமை விதிப்படி, $F = C - P + 2$

$= 1 - 1 + 2 = 2$

பரப்பினுள்ளிருக்கும் அமைப்பைப் பற்றி முழுமையாக அறிய

வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகிய இரு மாறிகளைப் பற்றிய தகவல்களும் தேவை.

BOC கார்பன்டையாக்ஸைடு திண்ம நிலையில் உள்ளது. நிலைமை விதிப்படி, $F = C - P + 2$

$= 1 - 1 + 2 = 2$

இங்கும், அமைப்பைப் பற்றி அறிய வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகிய இரண்டும் நிர்ணயிக்கப்பட வேண்டும்.

BOA வாயு நிலையில் கார்பன்டையாக்சைடு உள்ளது. நிலைமை விதிப்படி, $F = C - P + 2$

$= 1 - 1 + 2 = 2$

வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகிய இரண்டின் மூலமே அமைப்பைப் பற்றி அறிய முடியும்.

கோடுகள்

OA ஆவியாதல் கோடு

திரவநிலையையும் வாயு நிலையையும் பிரிக்கும் இக்கோட்டில் அவ்விரு நிலைமைகளும் சமநிலையில் உள்ளன. இக்கோட்டின் முடிவுப்புள்ளி A, கார்பன்டையாக்சைடின் நிலைமாறு நிலையைக் குறிக்கும். நிலைமாறு வெப்பநிலை 31.1°C நிலைமாறு அழுத்தம் 72.8 atm 25°C வெப்பநிலையில், 67 atm அழுத்தத்திற்கு மேல், கார்பன்டையாக்சைடு திரவநிலையில் இருப்பதை வரைபடம் காட்டுகிறது. எனவே, வர்த்தக ரீதியில் விற்கப்படும் கார்பன்டையாக்சைடு உருளைகளில், 67 atm அழுத்தத்தில் கார்பன்டையாக்சைடு திரவநிலையில் அடைக்கப்பட்டிருக்கும்.

OB பதங்கமாதல் கோடு

திண்ம கார்பன்டையாக்சைடு, வாயுநிலை காப்ன்டையாக்சைடுடன் சமநிலையிலுள்ளது 1 atm. அழுத்தத்தில், திண்ம கார்பன்டையாக்சைடு பதங்கமாகும் வெப்பநிலை - 78. 2°C என்றறியப்படுகிறது.

OC உறைநிலைக் கோடு

திண்மநிலையும் திரவநிலையும் சமநிலையிலுள்ளன. அழுத்த மாற்றத்திற்கேற்ப கார்பன்டையாக்சைடின் உருகுநிலை மாறுவதை இக்கோடு காட்டுகிறது. இக்கோட்டின் சாய்மானம் அழுத்த அச்சை விட்டு விலகி இருப்பதால், அழுத்தம் அதிகரித்தால் உருகு நிலையும் அதிகரிக்கும் எனக் காட்டுகிறது.

மும்மைப் புள்ளி O

மூன்று கோடுகளும் இணையும் இப்புள்ளியில் திண்மம், திரவம், வாயு ஆகிய மூன்று நிலைமைகளும் சமநிலையில் உள்ளன. ஆகவே, நிலைமை விதிப்படி, $F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$. இப்புள்ளியில் அழுத்தத்தின் மதிப்பு = 5.11 atm வெப்பநிலையின் மதிப்பு, $-56.6^{\circ}C$. 5 atm அழுத்தத்தை விடக் குறைந்த அழுத்தங்களில் திரவ நிலையில் கார்பன்டையாக்சைடு இருக்க இயலாது. திண்ம கார்பன்டையாக்சைடு உலர்ந்த நிலையில் இருக்கும். ஆகவே அது உலர்ந்த பனிக்கட்டி (dry ice) எனப்படும்.

நீர் அமைப்பிற்கும் கார்பன் டையாக்சைடு அமைப்பிற்கு மிடையே வேறுபாடுகள்

i. நீர் அமைப்பில், உறைநிலைக்கோடு அழுத்த அச்சை நோக்கியும், கார்பன் டையாக்சைடு அமைப்பில், உறைநிலைக்கோடு அழுத்த அச்சை விட்டு விலகியும் சாய்ந்துள்ளன. அழுத்தம் அதிகரித்தால், நீரின் உறை நிலை குறைவதையும், கார்பன் டையாக்சைடின் உறைநிலை அதிகரிப்பதையும் இது காட்டுகிறது. இதற்குக் காரணம், நீர் திண்ம நிலையிலிருந்து திரவநிலைக்கு உருகும்போது அதன் கனஅளவு குறைகிறது. மாறாக, கார்பன் டையாக்சைடின் கனஅளவு திண்மநிலையில் இருப்பதை விட, திரவநிலையில் அதிகமாகும். அதாவது $\frac{dT}{dP}$ நேர்க்குறி உடையதாகும்.

ii. திண்ம கார்பன் டையாக்சைடு 5. 2 atm. அழுத்தத்தில்தான் அதன் திரவத்தோடு சமநிலையில் இருக்கும். 4. 58 mm பாதரச அழுத்தம் போன்ற மிகக் குறைந்த அழுத்தங்களிலேயே நீரும் பனிக்கட்டியும் சமநிலையில் இருக்கும்.

iii. மிகக் குறைந்த வெப்பநிலைகளில் கூட திண்ம கார்பன் டையாக்சைடின் ஆவியழுத்தம் மிக அதிகமாகும். நீரின் ஆவியழுத்தத்தை விடப் பன்மடங்கு அதிகமாகும்.

பல்வடிவுடைமை (Polymorphism)

ஒரு பொருள் வேறுபட்ட இயற்பியப் பண்புகளைப் பெற்ற வெவ்வேறு படிக வடிவங்களில் காணப்படுதல் பல்வடிவுடைமை எனப்படும். ஒரே தனிமத்தில் பல்வேறு படிக வடிவங்கள் புறவேற்றுருக்கள் என்றழைக்கப்படும். குறிப்பிட்ட அழுத்தத்தில், ஒரு புற வேற்றுரு மற்றொரு வடிவத்திற்கு மாறும் வெப்பநிலை இடைநிலை வெப்பநிலை (Transition Temperature) எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, சல்பர் தனிமம் சாய்சதுரம்(Rhombic), ஊசிவடிவம் (monoclinic) ஆகிய இரு படிக வடிவங்களைப் பெற்றுள்ளது. சாய்சதுர வடிவத்தின் உருகுநிலை 114°C; ஊசிவடிவ சல்பரின் உருகுநிலை 120°C. இவ்விரண்டு வடிவங்களும் மீள்முறையில் ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றாக மாறும் வெப்பநிலை, அதாவது, இடைநிலை வெப்பநிலை 95.6°C ஆகும்.

$$S_R \underset{}{\overset{95.6^{\circ}C}{\rightleftharpoons}} S_M$$

இவ்வாறு தம்முடைய உருகுநிலையை விடக் குறைவான வெப்பநிலையில் மீள்முறையில் ஒருருவிலிருந்து மற்றொர் உருவிற்கு மாறக்கூடிய இரு புறவேற்றுருக்கள் எதிர்உருக்கள் (enantiotropes) என்றும், இச்செய்கை வெளிப்பாடு எதிர் உருவுடைமை (enantiotropy) என்றும் அழைக்கப்படும்.

சில புற வேற்றுருக்களுக்கிடையே ஏற்படும் மாற்றம் மீள் முறையில் நடைபெறாது. எடுத்துக்காட்டாக, தகுந்த அழுத்த, வெப்பநிலைகளில் வைரத்தை கிராஃபைட்டாக மாற்ற முடியும். ஆனால் கிராஃபைட்டை நேரடியாக வைரமாக மாற்ற முடியாது. இவ்வாறு மீள்முறையில் மாற்ற முடியாத புறவேற்றுருக்கள் தனி-உருக்கள் (monotropes) என்றும், இச் செய்கை வெளிப்பாடு. தனி உருவுடைமை (monotropy) என்றும் அழைக்கப்படும். வெள்ளை பாஸ்பரஸ் மீளா முறையில் சிவப்பு பாஸ்பரஸாக மாறுவது இதற்கான மற்றோர் எடுத்துக்காட்டாகும்.

சில பொருட்களின் பல்வேறு வடிவங்கள் பரந்த வெப்பநிலை வீச்செல்லைக்குள் சமநிலையில் இருக்கும். இந்த வடிவங்களின் மூலக்கூறு வாய்பாடு வெவ்வேறாகவும், முற்றுறா வாய்பாடு ஒத்ததாகவும் இருக்கும். இயங்கு புறவேற்றுருவுடைமை (dynamic allotropy) எனப்படும். இச்செயல் எதிர் உருவுடைமையைப் போல் மீள்தன்மை உடையது. ஆனால், இவ்வுருக்களிடையே நிகழும் மாற்றம் குறிப்பிட்ட இடைநிலை வெப்பநிலையில் நிகழாது. சமநிலையில் இருக்கும் வடிவங்களின் அளவுகள் வெப்பநிலைக்கேற்ப வேறுபடும். எடுத்துக்காட்டாக, திரவ சல்ஃபரின் மூன்று வேறு வடிவங்கள் சமநிலையில் இருக்கும்.

$$S\mu \rightleftharpoons S\pi \rightleftharpoons S\lambda$$

இம்மூன்று வடிவங்களும் மூலக்கூறு அமைப்பில் வேறுபடுகின்றன. Sλ வடிவின் வாய்ப்பாடு S_8 ; Sπ வடிவின் வாய்பாடு S_4 ; Sμ வடிவின் வாய்பாடு அறியப்படவில்லை. இச்சமநிலைக் கலவையின் இயைபு வருமாறு:

வெப்பநிலை	Sμ	Sπ	Sλ
120°C	0%	3.7%	96.3%
444.6°C	37%	4%	59%

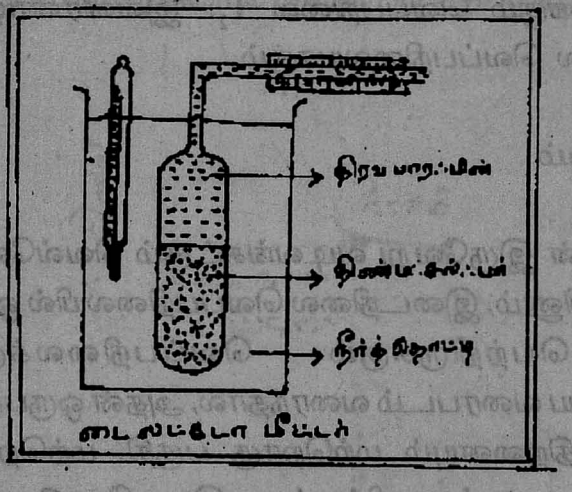
இடைநிலை வெப்பநிலையை நிர்ணயித்தல்

பல்வடிவுடைய பொருளின் ஒரு புற வேற்றுரு மற்றோர் உருவாக மாறும் வெப்பநிலை இடைநில்ை வெப்பநிலை எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, வளிமண்டல அழுத்தத்தில், சாய்சதுர சல்பர் வடிவம் ஊசி வடிவமாக 95.6° C வெப்பநிலையில் மாறுகிறது. வடிவமாற்றம் ஏற்படும் போது உடன் நிகழும் இயற்பியப் பண்பு மாற்றங்களை அளப்பதன் மூலம் இடைநிலை வெப்பநிலை நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

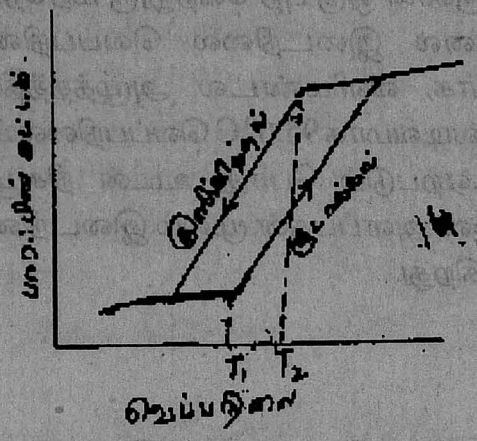
i. நிறமாற்றம்

சிவப்பு நிற மெர்குரி (II) அயோடைடை வெப்பமானி பொருத்தப்பட்ட உருகுநிலைக் குழாயிலிட்டு, மின் அடுப்பின் மூலம் சூடாக்கி அது மஞ்சள் நிறமாக மாறும் வெப்பநிலை கண்டறியப்படுகிறது. அதுவே இடைநிலை வெப்பநிலையாகும்.

ii. அடர்த்தி மாற்றம்



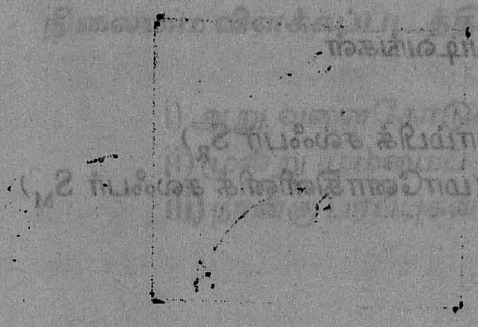
சல்ஃபரின் சாய்சதுர வடிவம் ஊசி வடிவமாக மாறும்போது அடர்த்தி குறைகிறது; ஆதலால் கன அளவு அதிகரிக்கிறது. இந்தக் கன அளவு மாற்றத்தை அளப்பதன் மூலம் இடைநிலை வெப்ப நிலை நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. இதற்கு டைலட்டோ மீட்டர் என்னும் கருவி பயன்படுத்தப்படுகிறது.



தூளாக்கப்பட்ட சாய் சதுர சல்ஃபர் ஒரு கண்ணாடிக் குமிழில் எடுத்துக் கொள்ளப் படுகிறது. அதன் மீது திரவபாரஃபின் நிரப்பப் படுகிறது. குமிழின் மேற்பகுதி யான தந்துகிக் குழாயில் பாரஃபினின் மட்டம் அளக்கப் படுகிறது. இக்கருவி நீர்த் தொட்டியில் அமிழ்த்தப் பட்டுச் சூடாக்கப்படுகிறது. ஒவ்வொரு நிமிடமும் வெப்பநிலை குறித்துக் கொள்ளப்படுகிறது. வெப்பநிலை உயர்விற்கேற்ப உயரும் பாரஃபின் திரவத்தின் அளவு வரைபடமாக வரையப்படுகிறது. டைலட்டோ மீட்டரைக் குளிர்விக்கும் போது, மீள்வினை நடைபெறும். அவ்வமயமும் வெப்பநிலையும் பாரஃபின் மட்டமும் குறிக்கப்பட்டு வரைபடத்தில் பதியப்படுகின்றன. திரவம் விரியும் வெப்பநிலை T_1 ; சுருங்கும் வெப்பநிலை T_2. இவ்விரண்டின் சராசரியே இடைநிலை வெப்பநிலையாகும்.

iii. கரைதிறன் மாற்றம்

ஒரு பொருளின் இருவேறு வடிவங்கட்கும் வெவ்வேறு கரைதிறன்கள் இருப்பினும், இடைநிலை வெப்பநிலையில் ஒத்த கரைதிறன்களைப் பெற்றிருக்கும் வெப்பநிலைக்கும் கரைதிறனுக்குமிடையே வரைபடம் வரைந்தால், அதன் ஒருபகுதி ஒருவடிவத்தின் கரைதிறனையும் மற்றொரு பகுதி, மற்றொரு வடிவத்தின் கரைதிறனையும் குறிக்கும். இரு கோடுகளும் இணையும் புள்ளி ஒத்த கரைதிறனைக் கொண்ட இரு வடிவங்களும் சமநிலையில் இருக்கும் இடைநிலை வெப்பநிலையைக் குறிக்கும்.



படத்தில் காணப்படுவது சோடியம் சல்பேட்டின் கரைதிறன் கோடுகள். AB என்பது Na_2SO_4 . IOH_2O என்ற நீரேறிய படிகத்தின் கரைதிறன் கோடு BC என்பது நீரற்ற Na_2SO_4 படிகத்தின் கரை திறன் கோடு. இரண்டும் இணையும் B குறிப்பதான 32.2°C வெப்பநிலையானது இடைநிலை வெப்பநிலையாகும்.

iv. குளிர்விப்பு முறை

ஒரு புறவேற்றுரு மற்றொரு வடிவமாக மாறும் பொழுது வெப்பம் உறிஞ்சுதலோ உமிழ்தலோ நிகழும். A என்ற வடிவம் சூடுபடுத்தப்பட்டு B என்ற வடிவமாக மாற்றப்படுகிறது. இதனைக் குளிர்வித்து, நேரம் - வெப்பநிலை வளைகோடு வரையப்படுகிறது. சீரான வளைகோட்டில் இடைநிலை வெப்பநிலையை அடைந்ததும் தடங்கல் ஏற்படும். உருமாற்றம் நிகழ்கையில் B வெப்பம் உமிழ்தலால் இவ்வாறு ஏற்படுகிறது.

சல்ஃபர் அமைப்பு

இது நான்கு நிலைமைகளைக் கொண்ட ஓர் ஒருகூறமைப்பாகும். இதிலிருக்கும் நான்கு நிலைமைகளாவன:

a) திண்ம நிலையில் இருவடிவங்கள்

i) சாய்சதுர சல்பர் (ராம்பிக் சல்ஃபர் S_R)

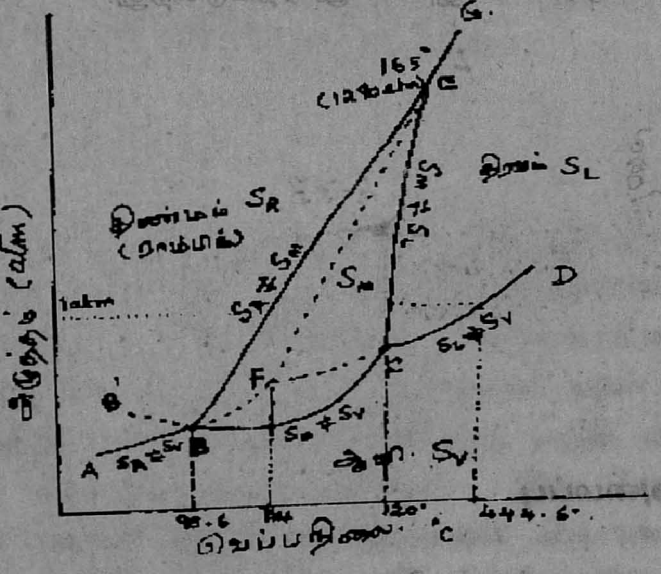
ii) ஊசி வடிவ சல்பர் (மானோகிளினிக் சல்ஃபர் S_M)

b) திரவ சல்ஃபர் (S_L)

c) சல்ஃபர் ஆவி (S_V)

நான்கு நிலைமைகளிலும் இருக்கக் கூடிய வேதிப் பொருள் சல்ஃபர் ஒன்றே எனவே இது ஒரு கூறமைப்பாகும்.

நிலைமை விதிப்படி $F = C - P + 2$. இவ்வமைப்பில் $C = 1$. $F = 0$ ஆக இருக்க வேண்மாயின் $0 = 1 - P + 2$. சமநிலையில் ஒருங்கிருக்கக் கூடிய அதிகபட்ச நிலைமைகள் $P = 3$ ஆகும். நீர் அமைப்பைப் போலவே சல்ஃபர் அமைப்பின் நிலைமை விளக்கப்படத்திலும் பரப்புகள், கோடுகள், மும்மைப்புள்ளிகள் ஆகியன உண்டு. விளக்கப்படத்தில் அழுத்தத்திற்கெதிராக வெப்பநிலை குறிக்கப்படுகிறது.



நிலைமை விளக்கப்படத்தில் இடம் பெறுவன

i) ஆறு வளைகோடுகள் AB, BC, CD, BE, CE, EG.
ii) மூன்று மும்மைப் புள்ளிகள் B,C, E.
iii) நான்கு பரப்புகள்: ABG (S_R), BEC (S_M), GECD (S_L), ABCD (S_V)

சிற்றுறுதிச் சமநிலைகளுக்குரியன

i) மூன்று கோடுகள்: BF, CF, FE.
ii) மும்மைப் புள்ளி F.

சாய்சதுர மற்றும் ஊசி வடிவம் எனும் இருபடிக வடிவங்களில் சல்பர் கிடைக்கிறது. குறிப்பிட்ட அழுத்தத்தில், இடைநிலை வெப்பநிலையில் இரு வடிவங்களுக்குமிடையே மீள்முறையில் மாற்றம் ஏற்படும். 95.6 °C இவற்றின் இடைநிலை வெப்ப நிலையாகும்.

$$S_R \overset{95.6^\circ}{\rightleftharpoons} S_M$$

ஊசி வடிவ சல்பரை 120°C க்குச் சூடுபடுத்தினால் இளமஞ்சள் நிறத் திரவமாக உருகும். இதை மேலும் சூடேற்றினால் அதன் நிறம் அடர்த்தியாகும்; பாகுத்தன்மையும் அதிகரிக்கும். 444.6 வெப்ப நிலையில் சல்ஃபர் ஆவியாகும்.

$$S_R \overset{95.6^\circ}{\rightleftharpoons} S_M \overset{120^\circ}{\longrightarrow} S_L \overset{444.6^\circ C}{\longrightarrow} S_V$$

வரைபட விளக்கம்:
கோடுகள்

AB: சாய்சதுர சல்ஃபரின் ஆவி அழுத்தக் கோடு:- இக்கோடு வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் சல்ஃபரின் ஆவியழுத்தத்தைக் குறிக்கும். சாய்சதுர சல்ஃபரும், சல்ஃபர்

ஆவியும் சமநிலையில் உள்ளன. இவ்வமைப்பின் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$ கோட்டின் மீதமையும், அமைப்பை முழுமையாக விளக்க அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகியவற்றில் ஏதேனும் ஒன்றினைப் பற்றிய தகவல் போதும்.

BC:- ஊசி வடிவ சல்ஃபரின் ஆவியழுத்தக் கோடு. இதில் $S_M \rightleftharpoons S_V$ சமநிலை நிலவுகிறது. இதிலும் கட்டின்மை எண் 1 ஆகும்.

CD:- திரவசல்பரின் ஆவியழுத்தக் கோடு:- வெப்பநிலைக் கேற்ப திரவ சல்பரின் ஆவியழுத்தம் மாறுவதை இக்கோடு காட்டுகிறது. இதில் $S_L \rightleftharpoons S_V$ சமநிலை நிலவுகிறது. இக்கோட்டில் அமையும் 1atm. அழுத்தத்திற்குரிய வெப்பநிலை 444.6°C என்பது சல்பரின் கொதிநிலையாகும். C என்பது S_Mன் உருகுநிலை. D-நிலைமாறு வெப்பநிலை. இதற்கு அப்பால் ஆவி நிலைமை மட்டுமே காணப்படும். அமைப்பின் கட்டின்மை எண் 1 ஆகும்.

BE:- சாய்சதுர சல்பர், ஊசி வடிவ சல்பர் ஆகிய இரு திடநிலைகட்கு இடையே ஏற்படும் மாற்றத்தைக் குறிக்கும். இரு திண்ம நிலைகட்கும் இடையே சமநிலை நிலவும் $S_R \rightleftharpoons S_M$. அழுத்த மாற்றத்தால் இடைநிலை வெப்பநிலையில் ஏற்படும் மாற்றத்தை இது காட்டுகிறது. அழுத்தம் அதிகரிப்பதால் இடைநிலை வெப்பநிலை அதிகரிக்கும் என்பதை இக்கோடு அழுத்த அச்சை விட்டகன்று சாய்ந்திருப்பது காட்டுகிறது. சாய்சதுர சல்பரின் அடர்த்தி 2.04; ஊசி வடிவ சல்பரின் அடர்த்தி 1.9. சாய்சதுர சல்பர் ஊசி வடிவத்திற்கு மாறும்போது கன அளவு அதிகரிப்பதுடன் வெப்ப உறிஞ்சுப்படுகிறது.

$$S_R + Q(\text{வெப்ப ஆற்றல்}) \rightleftharpoons S_M$$

இதன் காரணமாக அழுத்தம் அதிகரித்தால், லீ-சாட்லியர் தத்துவப்படி பின்னோக்கு வினை நிகழ்தல் ஆதரிக்கப்படும். இதன்

விளைவாக இடைநிலை வெப்பநிலை அதிகரிக்கும். அமைப்பின் கட்டின்மை எண் 1.

CE:- ஊசி வடிவ சல்பரின் உருகுநிலைக் கோடு: ஊசி வடிவ சல்பரின் உருகுநிலையை அழுத்தம் எவ்வாறு பாதிக்கிறது என்பதை இது விளக்குகிறது. திரவ சல்பரும் ஊசி வடிவ சல்பரும் சமநிலையில் இருக்கும் இவ்வமைப்பின் கட்டின்மை எண் 1. ஊசி வடிவ சல்பர் உருகும் போது கன அளவு சற்றே அதிகரிப்பதால், லீ-சாட்லியர் தத்துவப்படி அழுத்தம் அதிகரித்தால் உருகுநிலையும் அதிகரிக்கும். ஆகவே இக்கோடு அழுத்த அச்சை விட்டகன்று சாய்ந்துள்ளது.

EG:- சாய்சதுர சல்பரின் உருகுநிலைக் கோடு: இங்குச் சமநிலையில் இருப்பவை S_R, S_L ஆகியவை. இதிலும் $F = 1 (S_R \rightleftharpoons S_L)$

புள்ளிகள்

B:- இது 95.6°C வெப்பநிலையிலும் 0.006 mm Hg அழுத்தத்திலும் அமைந்துள்ளது. இப்புள்ளியில் சாய்சதுர சல்பரின் ஆவியழுத்தக் கோடான AB, ஊசி வடிவ சல்பரின் ஆவியழுத்தக்கோடான BC சாய்சதுர-ஊசி வடிவ மாற்றத்தின் இடைநிலைக் கோடான BE ஆகியவை இணைகின்றன. இந்த வெப்பநிலை இடைநிலை வெப்பநிலை எனப்படும். இங்கு சமநிலையில் இருப்பவை S_R, S_M, S_V ஆகியவை. $(S_R \rightleftharpoons S_M \rightleftharpoons S_V)$ எனவே $F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$. இது ஒரு மும்மைப் புள்ளியாகும்.

C:- (119°C; 0.04 mm Hg) ஊசி வடிவ சல்பரின் உருகுநிலை இதில் S_M, S_L, S_V ஆகியவை சமநிலையில் உள்ளன $(S_M \rightleftharpoons S_L \rightleftharpoons S_V)$ கட்டின்மை எண் = 0.

E:- (155°C; 1290atm அழுத்தம்). அழுத்த அச்சை விட்டகன்று வெவ்வேறு கோணங்களில் சாய்ந்துள்ள BE, CE ஆகிய கோடுகளும், GE என்ற உருகுநிலைக் கோடும் இப்புள்ளியில் இணைகின்றன. மூன்று நிலைமைகள் சமநிலையிலிருக்கும் ($S_R \rightleftharpoons S_M \rightleftharpoons S_L$) இந்த ஒருகூறமைப்பின் கட்டின்மை எண் 0.

பரப்புகள்

i) ABCD கோடுகளின் கீழுள்ள பரப்பில் S_V மட்டுமுள்ளது.
ii) ABEG கோடுகளை ஒட்டிய பரப்பில் S_R மட்டுமுள்ளது.
iii) GECD கோடுகளை ஒட்டிய பரப்பில் S_L மட்டுமுள்ளது.
iv) BC, CE, BE ஆகிய கோடுகளால் சூழப்பட்ட பரப்பில் S_M மட்டுமுள்ளது.

ஒவ்வொரு பரப்பிலும் ஒரு நிலைமை மட்டுமே உள்ளதால், கட்டின்மை எண் $F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$ ஆகும். ஒவ்வொரு நிலைமையையும் பற்றி அறிந்திட அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகிய இரு தகவல்களும் தேவை.

சிற்றுறுதி வளைகோடுகள்

சாய்சதுர சல்ஃபர் என்பது ஊசி வடிவ சல்பராக மாறுவது மிக மெதுவாக நடைபெறும். இம்மாற்றத்திற்குப் போதிய நேரம் அளிக்கப்படாமல் சாய்சதுர சல்பரை வேகமாகச் சூடேற்றினால் ஊசி வடிவ சல்பர் தோன்றாமலேயே இடைநிலை வெப்பநிலையை மீறி வெப்பநிலை உயரும். அவ்வாறு செய்தால் S_R, S_L, S_V ஆகிய மூன்று நிலைமைகளை உடைய ஒரு கூறமைப்பாக இது விளங்கும். நீர் அமைப்பினுடையதைப் போன்று மூன்று கோடுகளும் ஒரு மும்மைப்புள்ளியும் கொண்ட விளக்கப் படம் கிடைக்கும்.

BF:- சிற்றுறுதி நிலை சாய்சதுர சல்பரின் ஆவியழுத்தக் கோடு:

நிலைப்புத் தன்மையுடைய சாய்சதுர சல்பரின் ஆவியழுத்தக் கோடு AB யின் தொடர்ச்சியே BF எனும் இக்கோடு. சிற்றுறுதி நிலைமைகளான S_R, S_V, ஆகியவை சமநிலையில் உள்ளன. இதன் கட்டின்மை எண் ஒன்று.

CF:- மிகைக் குளிர்விக்கப்பட்ட திரவ சல்பரின் ஆவியழுத்தக் கோடு. திரவ சல்பரை மிகைக் குளிர்விப்புச் செய்தால், DC கோட்டின் தொடர்ச்சியாக CF கிடைக்கும். S_L, S_V ஆகியவற்றிடையே நிலவும் சிற்றுறுதிச் சமநிலையை இது குறிக்கும்.

FE:- S_R , S_L ஆகியவற்றிடையே நிலவும் சிற்றுறுதிச் சமநிலையைக் குறிக்கும் சாய்சதுர சல்பரின் உருகுநிலைக் கோடு. இதன் சாய்வையும் கவனித்தால், அழுத்தம் அதிகரிக்கும் போது சிற்றுறுதி உருகுநிலையும் உயரும் என்று தெரிகிறது. E என்ற புள்ளிக்கு அப்பால் சாய்சதுர சல்பரின் சிற்றுறுதிநிலை மறையும்.

BB': இக்கோடு BCயின் தொடர்ச்சியாகப் பெறப்பட்டது. ஊசி வடிவ சல்பரின் சிற்றுறுதிப் பதங்கமாதல் கோடு. S_M , S_V ஆகியவற்றுக்கிடையே நிலவும் சிற்றுறுதிச் சமநிலையைக் குறிக்கிறது.

சிற்றுறுதி மும்மைப் புள்ளி F: S_R , S_L , S_V ஆகிய சிற்றுறுதி நிலைமைகள் சமநிலையில் உள்ளன. இதன் கட்டின்மை எண் 0 இதற்குரிய வெப்பநிலை 113°c; அழுத்தம் 0.03 mm Hg ஆகும்.

சல்ஃபர் நிலைமை விளக்கப்படத்தின் முக்கிய அம்சங்கள்

வரைபடத்தின் பகுதி	சமநிலையிலிருக்கும் நிலைமைகள்	நிலைமைகளின் எண்ணிக்கை	கட்டின்மைஎண் F = C - P + 2
பரப்பு			
i. ABEG யை ஒட்டியபரப்பு	S_R மட்டும்	1	F = 1 - 1 + 2 = 2
ii. ABCD க்குக் கீழுள்ள பரப்பு	S_V மட்டும்	1	F = 1 - 1 + 2 = 2
iii. GECD யை ஒட்டியபரப்பு	S_L மட்டும்	1	F = 1 - 1 + 2 = 2
iv. BCE க்குட் பட்டபரப்பு	S_M மட்டும்	1	F = 1 - 1 + 2 = 2
கோடுகள்			
i. AB: சாய்சதுர சல்பரின் ஆவியழுத்த அல்லது பதங்கமாதல் கோடு	$S_R \rightleftharpoons S_V$	2	F = 1 - 2 + 2 = 1
ii. BC: ஊசி வடிவ சல்பரின் ஆவியழுத்த அல்லது பதங்கமாதல் கோடு	$S_M \rightleftharpoons S_V$	2	F = 1 - 2 + 2 = 1
iii. CD: திரவ சல்பரின் ஆவியாதல் கோடு	$S_L \rightleftharpoons S_V$	2	F = 1 - 2 + 2 = 1

iv. BE: சாய்சதுர சல்பரின் உரு-மாற்ற இடை நிலைக் கோடு	$S_R \rightleftharpoons S_M$	2	$F = 1 - 2 + 2 = 1$
v. CE: ஊசி வடிவ சல்பரின் உருகு நிலைக் கோடு	$S_M \rightleftharpoons S_L$	2	$F = 1 - 2 + 2 = 1$
vi. GE: சாய்சதுர சல்பரின் உருகு நிலைக் கோடு	$S_R \rightleftharpoons S_L$	2	$F = 1 - 2 + 2 = 1$
புள்ளிகள்			
i. B - இடைநிலை வெப்பநிலை (95.6°C; 0.006 mm)	$S_R \rightleftharpoons S_M \rightleftharpoons S_V$	3	$F = 1 - 3 + 2 = 0$
ii. C - ஊசி வடிவ சல்பரின் உருகுநிலை (119°C; 0.04 mm)	$S_M \rightleftharpoons S_L \rightleftharpoons S_V$	3	$F = 1 - 3 + 2 = 0$
iii. E - சாய்சதுர சல்பரின் உருகுநிலை (155°C; 1290 atm)	$S_R \rightleftharpoons S_L \rightleftharpoons S_V$	3	$F = 1 - 3 + 2 = 0$

இரு கூறமைப்புகள்

இரு கூறமைப்புகளில் $P = 1$ ஆக இருக்கும் போது $F = C - P + 2 = 2 - 1 + 2 = 3$. இவ்வாறான அமைப்பை வர்ணிக்க ஏதேனும் ஒரு கூறினுடைய அழுத்தம், வெப்பநிலை மற்றும் இயைபு ஆகிய மூன்று மாறிகளையும் குறிப்பிட வேண்டும் இவற்றைக் கொண்டு நிலைமை விளக்க வரைபடம் வரைய

வேண்டுமாயின், ஒன்றிற் கொன்று செங்குத்தாக அமைந்துள்ள மூன்று அச்சுகளுடன் முப்பரிமாண வடிவில் அமைய வேண்டும். இதனை எளிமைப்படுத்தி, இரு பரிமாணப் படங்களை வரைய, ஏதேனும் ஒரு மாறியை மாறிலியாகக் கொள்ள வேண்டும். திண்ம-திரவச் சமநிலைகளில், அழுத்தத்தின் விளைவு மிகக் குறைவானதாக இருப்பதால், அந்த பாதிப்பைப் புறக்கணிக்கத் தக்கதாகக் கொள்ளலாம்; அதாவது திண்ம-திரவச் சமநிலைகளில் வாயு நிலைமை இல்லாதிருப்பதாகவே கருதலாம். இச்சமநிலை ஆய்வுகளை 1வளிமண்டல அழுத்தத்தில் திறந்த கலனில் நிகழ்த்தினால், அழுத்தத்தை ஒரு மாறிலியாக நிர்ணயிருப்பது சாத்தியமாகும். இத்தகைய அமைப்புகளில் வெப்பநிலையும் இயைபும் மட்டுமே மாறக் கூடியவை. இவ்வாறு ஆவிநிலை இன்றி திண்ம-திரவ நிலைமைகள் மட்டுமே பங்கு கொள்ளும் அமைப்புகள் சுருக்கப்பட்ட அமைப்புகள் (Condensed systems) எனப்படும்.

சுருக்கப்பட்ட அமைப்புகளில், அழுத்தம் மாறிலியாக நிர்ணயிக்கப்படுவதால் மாறிகளுள் ஒன்று குறைகிறது. அதற்கேற்றவாறு நிலைமை விதிச் சமன்பாடு $F = C - P + 1$ என்று மாறுகிறது. இது குறுக்க நிலைமை விதிச் சமன்பாடு என்று மாறுகிறது. இது குறுக்க நிலைமை விதி (Reduced Phase Rule) எனப்படும்.

சுருக்கப்பட்ட அமைப்புகளின் வரைபடங்கள் வெப்பநிலை-இயைபு வரைபடங்களாகும். இயைபு மோல் விழுக்காடாகவோ, எடை விழுக்காடாகவோ குறிக்கப்படும்.

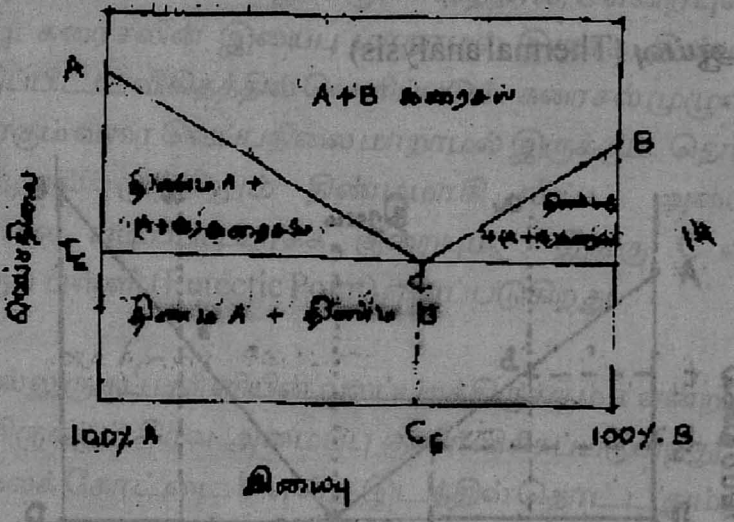
திண்ம-திரவச் சமநிலைகள்

இருகூறுகளும் ஒன்றுடன் ஒன்று கலக்கும் தன்மையின் அடிப்படையிலும், கரைசல்களிலிருந்து வெளிப்படும் திண்மங்களின் அடிப்படையிலும், இருகூறமைப்புகள் பல வகைகளாகப் பிரிக்கப்படும். இவற்றுள் இரு கூறுகளும்

வினைபுரிந்து சேர்மங்களைத் தருவதுமுண்டு; சேர்மங்கள் உண்டாகாது இரு கூறுகளும் முழுமையாகக் கலக்கும் அமைப்புகள், முழுமையாகக் கலக்கும் திண்மக் கரைசல்கள் கொண்ட அமைப்புகள், அரைகுறையாய்க் கலக்கும் திண்மக் கரைசல்கள் கொண்ட அமைப்புகள் ஆகியனவும் உண்டு.

முதல் வகை: எளிய நல்லுருகு அமைப்புகள் (Simple Eutectic Systems)

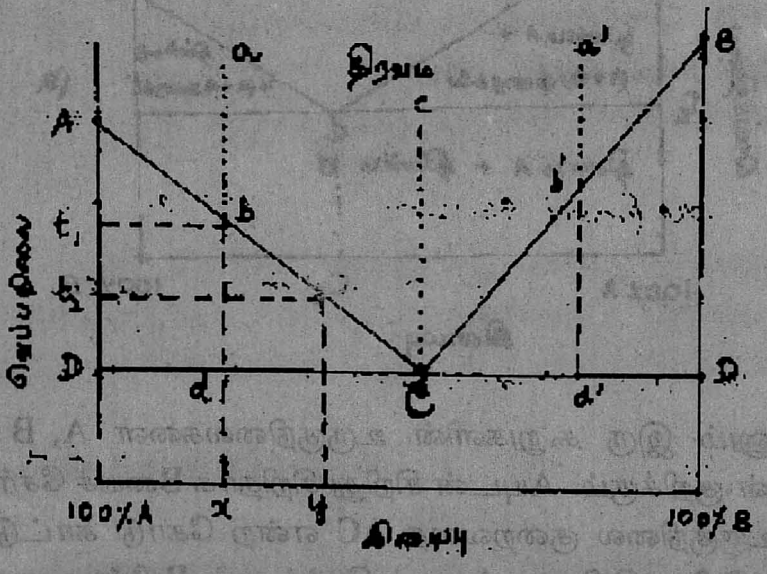
இவ்வகை அமைப்புகளில் இரு கூறுகளும் திரவ நிலையில் இரண்டறக் கலக்கும்; கரைசல்களைக் குளிர்வித்தால் கூறுகள் தூயநிலையில் திண்மங்களாக வெளிப்படும். இவற்றின் நிலைமை விளக்கப்படம் கீழ்க்கண்டவாறு அமையும்.



A, B எனும் இரு கூறுகளின் உருகுநிலைகளை A, B என்ற புள்ளிகள் குறிக்கும். Aயுடன் சிறிது சிறிதாக Bயைச் சேர்த்தால் Aயின் உருகுநிலை குறைவதை AC என்ற கோடு காட்டுகிறது. Bயுடன் சிறிது சிறிதாக Aயைச் சேர்த்தால் Bயின் உருகுநிலை குறைவதை BCஎன்ற கோடு காட்டுகிறது. ஆகவே AC என்பது Aயின் உருகுநிலைக் கோடாகும். இதன்வழியே Aயில் Bகரைந்துள்ள கரைசலுடன் திண்ம நிலையிலிருக்கும் A

சமநிலையிலுள்ளது. அதுபோல் BC என்பது B யின் உருகுநிலைக் கோடாகும். இதன் வழியே Bயில் Aகரைந்துள்ள கரைசலுடன் திண்மநிலையிலிருக்கும் B சமநிலையிலுள்ளது. இருநிலைமைகள் சமநிலையிலிருக்கக் கூடிய கோடுகளில் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ இருகோடுகளும் சந்திக்கும் புள்ளியான Cயில் மூன்று நிலைமைகள் சமநிலையில் இருக்கும். எனவே அமைப்பின் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ திண்ம A, திண்ம B, கரைசல் ஆகியவை சமநிலையில் உள்ளன இந்த வெப்பநிலையானது அமைப்பில் திரவநிலை இருக்கக் கூடிய குறைந்த பட்ச வெப்பநிலையாகும்; இதற்குக் கீழ் திண்மநிலை மட்டுமே உள்ளது. இப்புள்ளி நல்லுருகு வெப்பநிலை, நல்லுருகு இயைபு ஆகியவற்றுக்குரிய நல்லுருகுப்புள்ளியாகும். இப்புள்ளியில் அமைப்பிலுள்ள சமநிலைக் கலவை உருகி அதே இயைபு கொண்ட திரவமாகும்.

வெப்ப ஆய்வு (Thermal analysis)



x என்ற இயைபுடைய ஒரு திரவக் கலவையை a என்ற ஆரம்ப நிலையிலிருந்து குளிர்வித்தால், வெப்பநிலை ab வழியே இயைபு

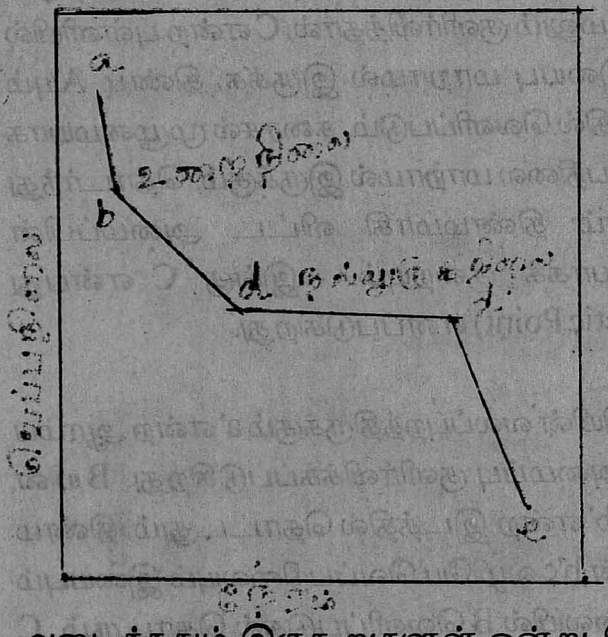
மாறாமல் குறையும். இக்கோடு ஒத்த இயைபுக்கோடு (isopleth) எனப்படும். b என்ற புள்ளியில் இக்கோடு A யின் உருகுநிலைக் கோடான AC யை அடைகிறது. t_1 என்ற வெப்பநிலையும் x என்ற இயைபும் உடைய இத்திரவக் கலவையிலிருந்து திண்ம A வெளிப்படும். மேலும் குளிர்வித்தால் bc என்ற கோட்டின் வழியே வெப்பநிலை, இயைபு ஆகிய இரண்டும் மாறும். இவ்வாறு t_2 என்ற வெப்பநிலையில் கரைசலின் இயைபு y ஆகும். திண்ம A மேலும் மேலும் வெளிப்பட, கரைசலில் B யின் விழுக்காடு அதிகரிக்கும். ACD என்ற பரப்பில் திண்மA, வெவ்வேறு இயைபுகளை உடைய திரவத்துடன் சமநிலையில் இருக்கும். நல்லுருகு வெப்பநிலையை அடைந்ததும் இரண்டாவது திண்மமான B வெளிப்பட ஆரம்பிக்கும். இந்நிலையில் திண்ம A, திண்மB, கரைசல் ஆகிய மூன்று நிலைமைகளும் சமநிலையிலிருக்கும். வெப்பநிலை, இயைபு ஆகிய இரண்டும் மாறிலிகளாகும். இப்போது அமைப்பை மேலும் குளிர்வித்தால், C என்ற புள்ளியில் உள்ளபடி கரைசலின் இயைபு மாறாமல் இருக்க, திண்ம Aயும் Bயும் குறிப்பிட்ட விகிதத்தில் வெளிப்படும். கரைசல் முழுமையாக திண்மமாகும் வரை வெப்பநிலை மாறாமல் இருக்கும். தொடர்ந்து குளிர்வித்தால் முற்றிலும் திண்மமாகி விட்ட அமைப்பின் வெப்பநிலை படிப்படியாகக் குறையும். இங்கு C என்பது நல்லுருகுப் புள்ளி (Eutectic Point) எனப்படுகிறது.

நல்லுருகுப் புள்ளியின் வலப்புறத்திருக்கும் a' என்ற ஆரம்ப நிலையிலிருக்கும் திரவ அமைப்பு குளிர்விக்கப்படுகிறது. B யின் உருகுநிலைக் கோட்டை b' என்ற இடத்தில் தொட்டதும், திண்ம B வெளிப்படும். இதன்பின் b'c வழியே வெப்பநிலையும் இயைபும் ஒருங்கே மாற, திண்ம நிலையில் B வெளிப்படுதல் தொடரும். C யை அடைந்ததும், திண்ம A உடனே வெளிப்படும். BCD' பரப்பு திண்ம B பல்வேறு இயைபுகளை உடைய சரைசல்களுடன் சமநிலையில் இருப்பதைக் காட்டுகிறது. நல்லுருகு வெப்பநிலைக்குக் கீழ் குளிர்வித்தால், முற்றிலும் திண்மமாகி விட்ட அமைப்பின் வெப்பநிலை குறையும்.

C என்ற ஆரம்பநிலையிலிருக்கும் திரவ அமைப்பைக் குளிர்வித்தால், தூயநிலையில் எந்தக் கூறும் திண்மமாக வெளிப்படாது. நல்லுருகுப் புள்ளியை அடைந்ததும் இயைபு மாறாமல் திரவம் முழுவதும் திண்மமாகி விடும்.

குளிர்வித்தல் வரைகோடுகள் (Cooling curves)

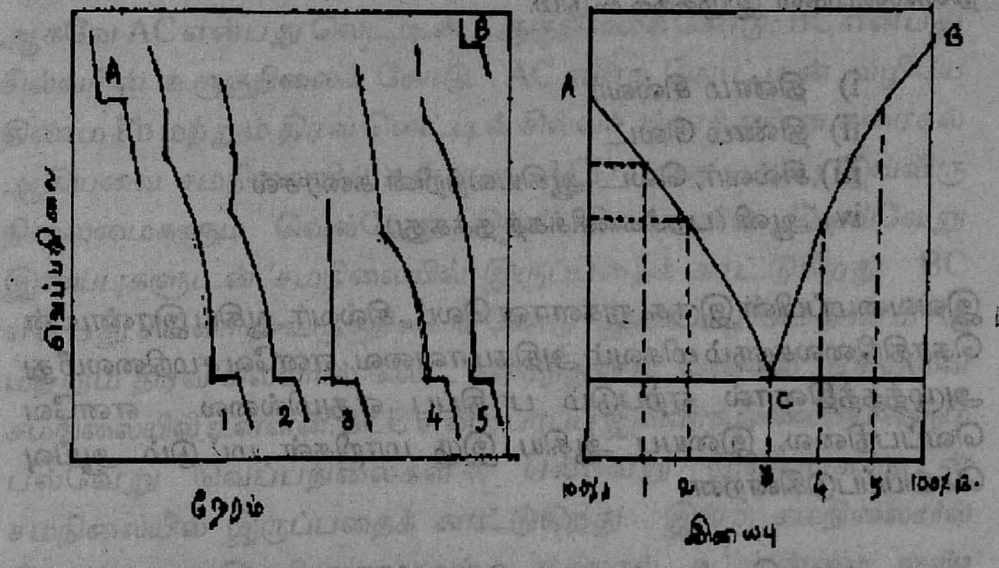
திரவக் கரைசலிலிருந்து A அல்லது B திண்ம நிலையில் வெளிப்படும் செயல் வெப்பம் உமிழும் செயலாகும். இதன் காரணமாக திண்மம் வெளிப்பட ஆரம்பித்தபின் குளிர்தல் வேகம் குறைந்து விடும். a யிலிருந்து b வரை வெப்பநிலை வேகமாகக் குறையும். b யிலிருந்து d வரை வெப்பநிலை மெதுவாகக் குறையும்.



வெப்பநிலை குறைதல் வேகம் இவ்வாறு வேறுபடுவதை வெப்ப நிலை - நேரம் வரைபடம் காட்டுகிறது. இவ்வரை படத்தில் குளிர்வித்தல் வளைகோடு ab, bd, dd', d'e ஆகிய பகுதிகளைக் கொண்டது. முதற் கட்டத்தில் வெப்பநிலை வேகமாகக் குறை வதை ab காட்டுகிறது. b யை அடைந்ததும் இருகூறுகளுள் ஒன்று திண்மமாக வெளிப்படும் வெப்பம் உமிழும் செயல் நிகழ ஆரம்பிக்கிறது. ஆகவே வெப்பநிலை குறைவதன் வேகம் குறைகிறது என்பதை bd காட்டுகிறது. மற்றொரு கூறும் திண்மமாக வெளிப்படும் d நல்லுருகு நிலையைக் குறிக்கும். திண்மமாதல் முடியும் வரை வெப்பநிலை மாறாதிருப்பதை dd' காட்டுகிறது. முற்றிலும் திண்மமாகி விட்ட

அமைப்பின் வெப்பநிலை வீழ்ச்சியை d' e காட்டுகிறது. குளிர்வித்தல் வளைகோட்டின் முதல் திருப்பம் b யில் நிகழ்கிறது. இது உறைநிலையைக் குறிக்கிறது. இரண்டாவது திருப்பம் d யில் நிகழ்கிறது - இது நல்லுருகு வெப்பநிலையாகும். மூன்றாவது திருப்பம் d' ல் நிகழ்கிறது - இது கலவை முழுமையாகத் திண்மமாகும் வெப்பநிலை.

உலோகங்கள் சம்பந்தப்பட்ட திண்ம - திரவ நிலைமைச் சமநிலைகளை வெப்ப ஆய்வு செய்ய இத்தகைய குளிர்வித்தல் வளைகோடுகள் உதவுகின்றன. A, B ஆகிய இரு உலோகங்களின் வெவ்வேறு இயைபுகளை உடைய கலவைகள் பல தயாரிக்கப்படுகின்றன.



ஒவ்வொரு கலவையையும் உருகுநிலைக்கு மேல் சூடாக்கித் திரவமாக்கிக் குளிர்விக்க வேண்டும். சிறு சிறு கால இடைவெளிகளில் வெப்பநிலை குறித்துக் கொள்ளப்படுகிறது. ஒவ்வொரு கலவைக்கும் குளிர்வித்தல் வளைகோடு வரையப்படுகிறது. அவை அனைத்தையும் ஒருங்கே படத்தில்

காணலாம். ஒவ்வொரு கலவைக்கும் உறைநிலை வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் அமைகிறது. ஒவ்வொரு வளைகோட்டிலும் முதல் திருப்பம் இதனைக் காட்டுகிறது. இருப்பினும் எல்லா கலவைகளுக்கும் இரண்டாவது திருப்பம் ஒரே வெப்பநிலையில் நிகழ்வதால், அனைத்திற்கும் நல்லுருகு வெப்பநிலை ஒன்றே என்று அறியப்படுகிறது. தூய A, தூய B ஆகியவற்றின் உருகுநிலைகளும் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன. ஒவ்வொரு கலவையையும் ஆய்வு செய்து பெறப்பட்ட முடிவுகளின் ஒட்டு மொத்த ஒருங்கிணைப்பாக நிலைமை விளக்கப்படம் அமையும்.

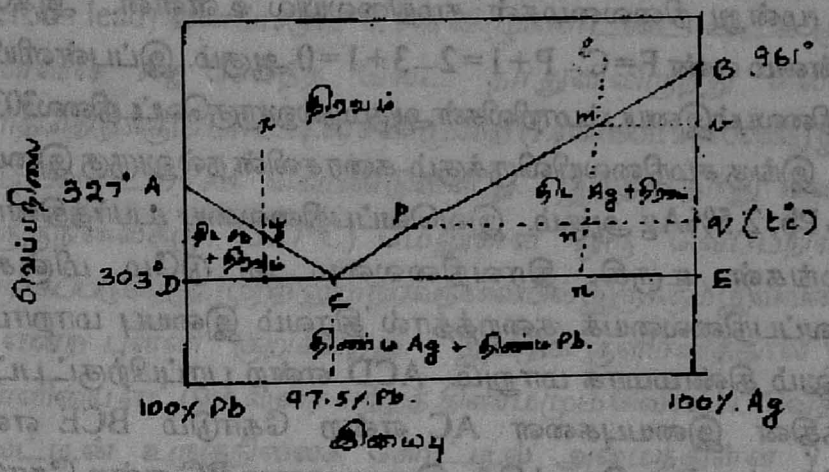
லெட் – சில்வர் அமைப்பு (Lead - Silver System)

லெட், சில்வர் ஆகிய இரு உலோகங்களும் திரவ நிலையில் முழுமையாகக் கலக்கும் தன்மையுடையவை. இவற்றுக்கிடையே சேர்மம் ஏதும் உண்டாவதில்லை. இவ்வமைப்பில் நான்கு நிலைமைகள் இருக்கக் கூடும்.

i) திண்ம சில்வர்
ii) திண்ம லெட்
iii) சில்வர், லெட் ஆகியவற்றின் கரைசல்
iv) ஆவி (புறக்கணிக்கத் தக்கது)

இவ்வமைப்பின் இருகூறுகளான லெட், சில்வர் ஆகிய இரண்டின் கொதிநிலைகளும் மிகவும் அதிகமானவை. எனவே சமநிலைமீது அழுத்தத்தினால் ஏற்படும் பாதிப்பு ஏதுமில்லை. எனவே வெப்பநிலை, இயைபு ஆகிய இரு மாறிகள் மட்டும் ஆய்வு செய்யப்படுகின்றன.

தூய லெட்டின் உருகுநிலை 327°C. இதனை A என்ற புள்ளி காட்டுகிறது. தூய சில்வரின் உருகுநிலை 961°C. இதனை B என்ற புள்ளி காட்டுகிறது. லெட்டில் சில்வரைச் சேர்ப்பதால் அதன் உருகுநிலை எவ்வாறு குறைகிறது என்பதை AC என்ற கோடு காட்டுகிறது. அவ்வாறே சில்வருடன் லெட்டைச் சேர்த்தால் சில்வரின் உருகுநிலை எவ்வாறு குறைகிறது என்பதை BC என்ற கோடு காட்டுகிறது.



ஆகவே AC என்பது லெட்டின் உருகுநிலைக் கோடு; BC என்பது சில்வரின் உருகுநிலைக் கோடு. AC என்ற கோட்டின் வழியே திண்ம Pb மற்றும் திரவ லெட்டில் சில்வர் கரைந்துள்ள கரைசல் ஆகியவை சமநிலையில் உள்ளன. ACD என்ற பரப்பு இவ்விரு நிலைமைகளும் வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் வெவ்வேறு இயைபுகளுடன் சமநிலையில் இருப்பதைக் காட்டுகிறது. BC என்பது சில்வரின் உருகுநிலைக் கோடு. இதன் வழியே திண்ம Ag மற்றும் திரவ சில்வரில் லெட் கரைந்துள்ள கரைசல் ஆகியவை சமநிலையில் உள்ளன. BCE என்ற பரப்பு இவ்விரு நிலைமைகளும் பல்வேறு வெப்பநிலைகளில் பல்வேறு இயைபுகளுடன் சமநிலையில் இருப்பதைக் காட்டுகிறது. இங்கு சமநிலையில் இருப்பவை இருநிலைமைகள்; ஆதலால் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ ஆகும். கோடுகளின் மேலிருக்கும் பரப்பில் இருக்கும் நிலைமை திரவம் ஒன்று மட்டுமே இங்குக் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$ ஆகும். அதுபோல் DCE என்ற கோட்டின் கீழிருக்கும் பரப்பில் இருக்கும் நிலைமைகள் திண்மங்கள் இரண்டு மட்டுமே. இங்கு கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ ஆகும்.

BC, AC ஆகிய இரு கோடுகளும் இணையும் புள்ளியான C நல்லுருகு புள்ளியாகும். இங்கு திண்ம Ag, திண்ம Pb திரவம் ஆகிய மூன்று நிலைமைகள் சமநிலையில் உள்ளன. ஆகவே கட்டின்மை எண் F=C_P+1=2_3+1=0 ஆகும். இப்புள்ளியில் வெப்பநிலையும்இயைபும்மாறிலிகள் ஆகும்நல்லுருகுவெப்பநிலை303°C ஆகும். இங்கு சமநிலையிலிருக்கும் கரைசலின் நல்லுருகு இயைபு 97.5 % Pb; 2.5%Ag ஆகும். இவ்வெப்பநிலையை உயர்த்தினால் திண்மங்கள் உருகி, திரவநிலைமை மட்டுமே மிஞ்சும். இவ்வெப்பநிலையைக் குறைத்தால் திரவம் இயைபு மாறாமல் முற்றிலும் திண்மமாக மாறும். ACD என்ற பரப்பிற்குட்பட்ட திரவத்தின் இயைபுகளை AC என்ற கோடும் BCE என்ற பரப்பிற்குட்பட்ட திரவத்தின் இயைபுகளை BC என்ற கோடும் காட்டுவதால் இவையிரண்டும் திரவக்கோடுகள் (liquidus lines) எனப்படும். AD, BE இரண்டும் தூய நிலையில் இரு உலோகத் திண்மங்களும் இருப்பதைக் காட்டும் கோடுகள். எனவே திண்மக் கோடுகள் (Solidus lines) எனப்படும். எந்த ஒரு வெப்பநிலையிலும் திண்மக் கோட்டையும் திரவக் கோட்டையும் இணைப்பது இணைப்புக்கோடு (tie line) ஆகும். எடுத்துக்காட்டாக, t°C வெப்பநிலையில், திரவத்தின் இயைபைக் குறிப்பிடும் BC கோட்டிலுள்ள p என்ற புள்ளியையும் தூய B திண்மம் வெளிப்படுவதைக் குறிக்கும் BE கோட்டிலுள்ள q என்ற புள்ளியையும் இணைக்கும் கோடு pq ஓர் இணைப்புக் கோடாகும். இக்கோட்டின் மீது அமைந்துள்ள n என்ற புள்ளி, BCE என்ற பரப்பிற்குள் அமைந்துள்ளது. இது pq கோட்டை pn, nq என்ற இரு பகுதிகளாகப் பிரிக்கிறது. t°C வெப்பநிலையிலுள்ள இணை நிலைமைகளுள் (conjugate phases) திரவத்தின் எடைக்கும் திண்மத்தின் எடைக்குமுள்ள விகிதம் np : nq என்றுள்ளது. இணைநிலைமைகளின் எடைகள், இணைகோட்டின் இருபகுதிகளுடன் எதிர் விகிதத்திலுள்ளன என்பது லீவர் விதியாகும். சில்வர் கூடுதலாக உள்ள ஓர் உலோகக் கலவையை திரவநிலையிலிருந்து குளிர்வித்தலை lmnr என்ற கோடு

காட்டுகிறது. சில்வரின் உலோகவியலில் இந்த நிலைமை விளக்கப்படம் பயன்படுகிறது. அர்ஜென்டிபெரஸ்லெட் (argentiferous lead) எனப்படும் 0.1% விழுக்காட்டை விடக் குறைந்த அளவில் Ag சேர்ந்த லெட் தாதுவிலிருந்து சில்வரைப் பிரித்தெடுக்கும் பாட்டின்சன் முறை (Pattinson's process) இதனை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது. இந்தத் தாது லெட்டின் உருகுநிலைக்கு (327°C) மேலுள்ள ஒரு வெப்பநிலையில் உருக்கப்படுகிறது. முற்றிலும் திரவநிலையில் இருக்கும் இவ்வமைப்பை x என்ற புள்ளி குறிக்கிறது. இதைக் குளிர்வித்தால் y என்ற புள்ளியை எட்டும் வரை எந்தத் திண்மமும் வெளிப்படுவதில்லை. லெட்டின் உருகுநிலைக் கோட்டில் அமைந்துள்ள y என்ற புள்ளியை அடைந்தவுடன் லெட் திண்மமாக வெளிப்படத் தொடங்கும். இதனால் திரவத்தில் லெட் விழுக்காடு குறைவதுடன், சில்வரின் விழுக்காடு அதிகரிக்கும். இயைபும் வெப்பநிலையும் yC வழியாகக் குறையும். C என்ற நல்லுருகுப் புள்ளியை அடையும் போது, திரவம் முழுமையாகத் திண்மமாகும். அப்போது அதன் இயைபு நல்லுருகு இயைபாகும். அதாவது 97.5% Pb; 2.5%Ag. லெட்- சில்வர் உலோகக் கலவையில் இவ்வாறாக சில்வரின் அளவை அதிகரிக்கலாம். இந்த உலோகக் கலவையிலிருந்து சில்வர் பிறமுறைகள் மூலமாக நீக்கப் படுகிறது.

நல்லுருகுப் புள்ளி

இருகூறமைப்பில், குறிப்பிட்ட இயைபு கொண்ட இருகூறுகளின் திரவக்கலவை, இயைபு மாறாமல் திண்மமாக உறையும் வெப்பநிலை நல்லுருகு வெப்பநிலை எனப்படும். நல்லுருகு வெப்பநிலையில் உள்ள திரவக்கலவை நல்லுருகுக் கலவை என்றும் அதன் இயைபு நல்லுருகு இயைபு என்றும் கூறப்படும். இருகூறுகளின் உருகுநிலைக் கோடுகளும் இணையுமிடத்தில் அமைந்துள்ள இப்புள்ளி நல்லுருகுப் புள்ளி

எனப்படும். நல்லுருகுக் கலவை குறிப்பிட்ட இயைபும் குறிப்பிட்ட உருகுநிலையும் கொண்டதெனினும், அது வேதிச் சேர்மமன்று. ஏனெனில்

i) நுண்ணோக்கி வழியே நோக்குங்கால், இருகூறுகளின் படிகங்களும் தனித்தனியே புலப்படுகின்றன.

ii) குறிப்பிட்ட விகிதத்தில் இரு உலோகங்களும் இணைந்து வேதிச் சேர்மம் உண்டானது போன்ற வாய்பாடு அந்தக் கலவைக்குக் கிடையாது.

ஆகவே அமைப்பிலுள்ள இருகூறுகளின் படிகங்களின் ஒருங்கிணைந்த தொகுப்பாகவே இக்கலவை அமைந்துள்ளது. மேலும், நல்லுருகுப் புள்ளியே இவ்வமைப்பின் குறைந்தபட்ச உருகுநிலையாகும். இவ்வெப்பநிலைக்குக் கீழ் அமைப்பில் திரவநிலை சாத்தியமில்லை. இது வெப்பநிலையும், இயைபும் மாறிலிகளாக விளங்கும் அமைப்பாகும். சமநிலையில் இருக்கும் மூன்று நிலைமைகளுள் ஏதேனும் ஒன்று மறைந்தாலும் அமைப்பு இப்புள்ளியிலிருந்து வழுவி விடும் இவ்வமைப்பில் $F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$.

நல்லுருகு அமைப்பைச் சேர்ந்த வேறு சில எடுத்துக்காட்டுகள்

	கூறு A	உருகுநிலை	கூறு B	உருகுநிலை	நல்லுருகு வெப்பநிலை°C	நல்லுருகு இயைபு
1.	Ag	961°C	Cu	1083°C	778°C	71.8%Ag
2.	Bi	273°C	Cd	323°C	140°C	60.0%Bi
3.	Zn	419°C	Cd	323°C	264.5°C	82.6%Cd
4.	Zn	419°C	Pb	327°C	304°C	97.6%Pb
5.	Zn	419°C	Al	658.7°C	380.5°C	95.6%Zn

பயன்கள்

1. இரு உலோகத் துண்டுகளைப் பற்ற வைத்தல் (Soldering) மூலம் இணைப்பதற்கு நல்லுருகுக் கலவைகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. பெரும்பாலும் லெட்-டின் உலோகக் கலவை இதற்குப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

2. பாதுகாப்பு உருக்குகள் (Safety fuses) குறைந்த உருகுநிலை கொண்ட உலோகக் கலவைகளாகும். நெருப்பணைக்கும் கருவிகளில் இதைப் பொருத்தினால், நெருப்புப் பற்றும்போது வெப்பத்தால் உருகி நீரைத் தெளிக்கும்; அல்லது நெருப்பறிவிக்கும் ஒலி எழுப்பவும் பயன்படும்.

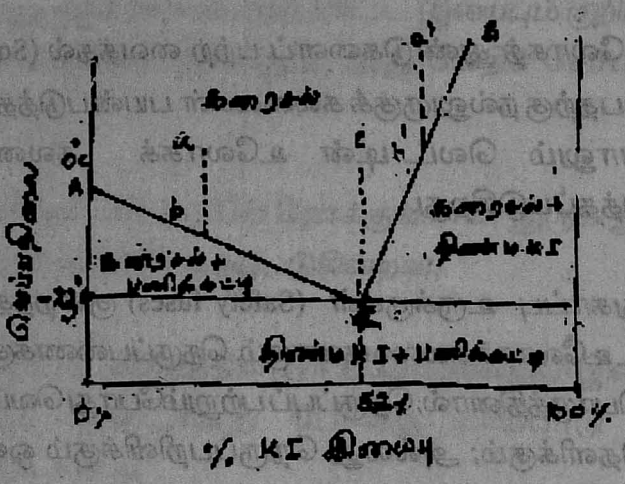
பொட்டாசியம் அயோடைடு – நீர் அமைப்பு

ஓர் உப்பும் நீரும் இருகூறுகளாக அமைந்த ஓர் எளிய நல்லுருகு அமைப்பு இது. இதில் நான்கு நிலைமைகள் உள்ளன.

i. திண்ம KI
ii. பனிக்கட்டி
iii. நீரில் KI கரைந்துள்ள கரைசல்
iv. ஆவி

ஆவி நிலைமை புறக்கணிக்கத்தக்கது. ஆய்வின் அழுத்தம் ஒரு வளிமண்டல அழுத்தமாக மாறிலியாக்கப்படுகிறது. எனவே இது ஒரு சுருக்கப்பட்ட அமைப்பாகும். வெப்பநிலை - இயைபு வரைபடங்கள் மூலம் இவ்வமைப்பு ஆராயப்படுகிறது.

பொட்டாசியம் அயோடைடு உப்பின் உருகுநிலை நீரின் நிலைமாறு வெப்பநிலையை விடவும் அதிகமாகும். எனவே நிலைமை விளக்கப் படத்தில் KI உப்பின் உருகுநிலை இடம்பெறுவதில்லை.



நிலைமை விளக்கப்படத்தில் AC, BC ஆகிய கோடுகளும், C என்ற நல்லுருகுப் புள்ளியும், ACBக்கு மேலும் கோடுகளுக்குக் கீழும் அமைந்துள்ள பரப்புகளும் இடம்பெறுகின்றன.

AC: நீரின் உறை நிலை அல்லது பனிக்கட்டியின் உருகுநிலைக்கோடு KI உப்பைச் சேர்ப்பதால் நீரின் உறைநிலையில் ஏற்படும் பாதிப்பை இக்கோடு காட்டுகிறது. A என்பது நீரின் உறைநிலை அல்லது பனிக்கட்டியின் உருகுநிலை 0°C ஆகும். பனிக்கட்டி மீது சிறிது KI உப்பைச் சேர்த்தால் அதன் உருகுநிலை குறையும். பனிக்கட்டி உருகுவதால் கிடைக்கும் நீரில் KI கரையும். மேலும் மேலும் KI உப்பைச் சேர்ப்பதால் கரைசலில் பொட்டாசியம் அயோடைடின் செறிவு அதிகரிக்கும்; உருகுநிலை மேலும் மேலும் குறையும். இதனை AC என்ற கோடு காட்டுகிறது. பனிக்கட்டி, கரைசல் ஆகிய இருநிலைமைகள் சமநிலையில் இருப்பதால், கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ ஆகும்.

நல்லுருகுப் புள்ளி C: அமைப்பு எய்தக்கூடிய மிகக் குறைந்த வெப்பநிலையைக் குறிக்கும். KI உப்பால் பூரிதமடைந்த கரைசல், பனிக்கட்டி, திண்ம KI (கரையாத நிலையில்) ஆகியவை மூன்று

நிலைமைகளாகச் சமநிலையில் உள்ளன. இதன் கட்டின்மை எண் F = 2 - 3 + 1 = 0 ஆகும். நல்லுருகு வெப்பநிலை -23°C; நல்லுருகு இயைபு 52% KI + 48% பனிக்கட்டி ஆகும். இப்புள்ளி கரைசலின் மீக்குளிர் புள்ளியாகும் (Cryohydric point).

BC: KI உப்பின் கரைதிறன் கோடு: நல்லுருகு வெப்பநிலையில் கரைசல் பூரிதமடைந்துள்ளது. இப்போது வெப்பநிலையை உயர்த்தினால், பனிக்கட்டி உருகும். அந்த நீரில் மேலும் KI கரையும். பனிக்கட்டி முழுவதும் உருகி, அத்திண்ம நிலை மறையும் வரை வெப்பநிலை மாறாதிருக்கும். தொடர்ந்து வெப்பநிலையை உயர்த்தியவாறு, மேலும் மேலும் உப்பை நீருடன் சேர்த்தால், கரைசல் இயைபு மாறுவதை BC காட்டுகிறது. ஆகவே இது KI உப்பின் கரைதிறன் கோடு எனப்படும். இங்கு திண்ம KI, கரைசல் ஆகிய இரு நிலைமைகள் சமநிலையில் உள்ளன. எனவே கட்டின்மை எண் F = C – P + 1 = 2 – 2 + 1 = 1 ஆகும். வெப்பநிலை உயரும்போது பொட்டாசியம் அயோடைடின் கரைதிறன் மெதுவாகவே அதிகரிக்கிறது என்பதைக் கோட்டின் சாய்மானம் காட்டுகிறது.

ACB எல்லைக் கோட்டின் மேலுள்ள பரப்பில் KI கரைசல் மட்டுமே உள்ளதால், அமைப்பு இருமாறியாகும் (F = C – P + 1 = 2 – 1 + 1 = 2). இதில் அமைந்துள்ள a என்ற புள்ளியிலிருந்து அமைப்பைக் குளிர்வித்தால், b என்ற புள்ளியை அடையும் வரை இயைபு மாறாமல் வெப்பநிலை மட்டும் குறையும். பனிக்கட்டியின் உறைநிலைக் கோட்டில் அமைந்துள்ள b யை எட்டியதும், கரைசலிலிருந்து பனிக்கட்டி திண்ம நிலையில் வெளிப்படும். இப்போது இரு நிலைமைகள் சமநிலையில் உள்ளபோது அமைப்பின் கட்டின்மை எண் ஒன்று ஆகும். கரைசலில் உள்ள நீர் bC வழியாக பனிக்கட்டியாக வெளிப்படுதல் தொடரும். அதனோடு கரைசலின் செறிவு அதிகமாகும். C யை அடையும் போது KI கரையாமல் திண்மநிலையில் தங்கி விடும். இந்த மீக்குளிர் நிலையில் இறுதியாக நல்லுருகுக் கலவை திண்மமாகிவிடும்.

a' எனும் மற்றொரு இயைபுடன் கூடிய கரைசலைக் குளிர்வித்தால் b' என்ற புள்ளியை எட்டியவுடன் KI திண்ம நிலையில் வெளிப்படும். மேலும் குளிர்வித்தால் b'c வழியே வெப்பநிலை குறைவதோடு மேலும் KI திண்மம் வெளிப்படுதலும் தொடரும். C என்ற நல்லுருகுப் புள்ளியில் பனிக்கட்டியும் வெளிப்படும். இதற்கு மேலும் குளிர்வித்தால் 52% KI + 48% பனிக்கட்டி இணைந்த நல்லுருகுக் கலவை திண்மமாகும்.

C என்ற இயைபுடன் கூடிய கரைசலைக் குளிர்வித்தால் cC என்ற ஒத்த இயைபுக் கோட்டின் வழியே திண்மம் வெளிப்படுத லின்றி, வெப்பநிலை மட்டும் குறையும். C யை அடைந்ததும் இரு கூறுகளும் ஒரே சமயத்தில் திண்மமாக வெளிப்படும்.

கரைசலின் மீக்குளிர் புள்ளி (Cryohydric Point)

நீரின் உறைநிலைக்கோடும் உப்பின் கரைதிறன் கோடும் நல்லுருகுப் புள்ளியில் இணைகின்றன. எந்த இயைபைக் கொண்ட கரைசலைக் குளிர்வித்தாலும், அது இறுதியாக அடையும் வெப்பநிலை நல்லுருகு வெப்பநிலையேயாகும். இதற்குக் கீழ் திரவநிலை அமைப்பிலிருந்து நீங்கிவிடுகிறது. அந்த வெப்பநிலை கரைசல் அடையக்கூடிய குறைந்தபட்ச வெப்பநிலை என்பதால் அதனை கரைசலின் மீக்குளிர் அதம வெப்பநிலை எனலாம். அவ்வெப்பநிலை கரைசலின் துல்லி யமான உறைநிலையாகும். அவ்வாறு உறைந்த கலவை மீக்குளிர் நீர்ப்படிகம் (Cryohydrate) எனப்படும். முன்னாளில் இது ஒரு சேர்மமெனக் கருதப்பட்டது. ஆனால் அது சேர்மமல்ல என்பதைக் கண்டறிய உதவிய காரணங்களாவன:

i. இக்கலவையில் கரைசல் வெப்பம், அடர்த்தி முதலான இயற்பியப் பண்புகள், இரு கூறுகளின் பண்புகளின் சராசரியாக உள்ளது.

ii. நுண்ணோக்கி வழியாக நோக்குங்கால், பனிக்கட்டியும் உப்பின் படிகங்களும் தனித்தனியே தெள்ளெனத் தெரிகின்றன.

iii. இரு திண்ம நிலைமைகள் இருப்பதை x - கதிர் ஆய்வு உறுதிப்படுத்துகிறது.

iv. அமைப்பின் புற அழுத்தம் மாறின், கலவையின் இயைபும் மாறலாம். நிலையான மூலக்கூறு விகிதத்தில் உண்டான சேர்மமாக இது இல்லை.

v. தூய சேர்மங்களின் படிகங்களைப் போலல்லாமல், மீக்குளிர் நீர்ப்படிகங்கள் ஒளிபுகாத்தன்மையும், திருத்தமற்ற அமைப்பையும் பெற்றுள்ளன.

vi. நீருக்கும் உப்பிற்கும் இடையே வேதிவினை நிகழ்ந்ததற்கான சான்றுகள் இல்லை.

vii. தக்க கரைப்பானைச் சேர்த்து ஒருகூறை மட்டும் தனித்துப் பிரிக்க இயலும்.

உறைக் கலவைகள்

பனிக்கட்டியுடன் KI அல்லது வேறெந்த உப்பையும் சேர்த்தால் வெப்பநிலை தாழ்ந்து, பனிக்கட்டி உருகி நீராகும். நீரில் உப்பு கரையும். அப்போது 0°C வெப்பநிலையில் பனிக்கட்டி, உப்பு, உப்பின் கரைசல் ஆகியவற்றிடையே சமநிலையற்ற அமைப்பு உருவாகும். இது வெப்பநிலை குறையக் குறைய, சமநிலை ஏற்படும் C என்ற நிலையை நோக்கி நகரும். பனிக்கட்டி உருகுதலும், உப்பு நீரில் கரைதலும் வெப்பம் உறிஞ்சும் செயல்களாகும். ஆகவே இச்செயல்களால் வெப்பநிலை குறையும். போதுமான அளவு உப்பைச் சேர்ப்பதால் மீக்குளிர் அதம வெப்பநிலை அளவிற்கு வெப்பநிலையைக் குறைக்க முடியும். இவ்வாறு வெப்பநிலையைப் பனிக்கட்டியின் உருகுநிலையை விடக் குறைவாக ஆக்கும் பனிக்கட்டியும் உப்பும் சேர்ந்த கலவையானது உறைகலவை எனப்படும். சிறந்த உறைகலவைகள் கீழ்க்கண்ட பண்புகளைப் பெற்றிருக்கும்.

i. கரைசலின் மீக்குளிர் அதம வெப்பநிலை மிகக் குறைவாக இருக்கும்.

ii. உப்பின் கரைதல் வெப்பம் அதிகமாக இருக்கும். வெப்பநிலை உயர்வு அடையும் போது கரைதிறனும் துரிதமாக அதிகரிக்கக்கூடிய உப்புகட்கு இவ்வாறு இருக்கும்.

iii. திண்ம நிலையிலும் கூறுகள் நன்கு கலந்திருக்கும்.

iv. கலவைக்குரிய பொருட்கள் மலிவாக இருக்கும்.

சோடியம் குளோரைடு - பனிக்கட்டி கலவைக்கு இரண்டாவது நிபந்தனை பொருந்துவதில்லை; ஆனால் (iv) நிபந்தனை சாலப் பொருந்தும்.

வேறு சில உறை கலவைகள்

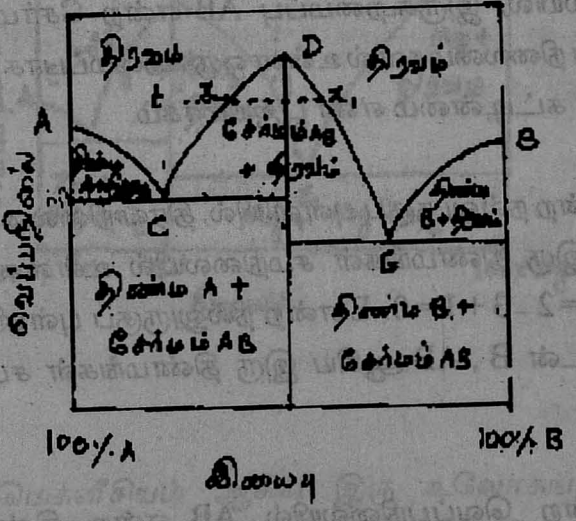
கலவை		உப்பின் %	மீக்குளிர் அதம வெப்பநிலை °C
பனிக்கட்டி	- NH_4Cl	20	-15.4°C
பனிக்கட்டி	- NH_4NO_3	48	-17.5°C
பனிக்கட்டி	- $NaNO_3$	33.3	-17.8°C
பனிக்கட்டி	- $NaCl.2H_2O$	24	-22°C
பனிக்கட்டி	- $CaCl_2 6H_2O$	59	-55°C
பனிக்கட்டி	- KI	52	-23°C
திண்ம CO_2	- ஆல்கஹால்	-	-72°C
திண்ம CO_2	- குளோரோபார்ம்	-	-77°C
திண்ம CO_2	- ஈதர்	-	-77°C

இருகூறுகளும் இணைந்து நிலையான சேர்மத்தைத் தரும் அமைப்புகள்:

உலோகங்கள், கரிமச் சேர்மங்கள், நீரில் கரையும் கனிம உப்புகள் எனப் பலவகைப்பட்டவை இத்தகைய அமைப்புகளைத் தோற்றுவிக்கும். ஒரு கட்டத்தில் இரு கூறுகளும் வேதிவினையில் ஈடுபட்டு நிலையான சேர்மங்களைத் தரும். இச்சேர்மங்கள் இரு வகைப்படும்: (i) உச்ச முழுதொத்த உருகுநிலை கொண்ட சேர்மங்கள் (ii) இணையாத உருகுநிலை கொண்ட சேர்மங்கள்.

உச்சமுழுதொத்த உருகுநிலை கொண்ட சேர்மங்களைத் தரும் அமைப்புகள்

திண்ம நிலையில் இருப்பதைப் போன்று அதே இயைபுடனான திரவமாக ஒரு சேர்மம் உருகும் வெப்பநிலையானது முழுதொத்த உருகுநிலை (Congruent melting point) எனப்படும். A, B ஆகிய இரு கூறுகள் வினைபுரிந்து AB என்ற சேர்மத்தைத் தரக்கூடிய ஓர் அமைப்பின் நிலைமை விளக்கப்படம் கீழ்க்கண்டவாறு இருக்கும்.



இவ்வமைப்பில் A , B , AB ஆகிய மூன்று திண்ம நிலைமைகள் உள்ளன. அதற்கேற்றவாறு இவற்றின் உருகுநிலைக் கோடுகளாக முறையே AC , BE, DCE ஆகிய வளைகோடுகள் வரைபடத்தில் இடம்பெற்றுள்ளன. C , E ஆகிய இரு நல்லுருகுப் புள்ளிகளும் உள்ளன. Aயும் Bயும் தூயநிலையிலுள்ள கூறுகளின் உருகுநிலைகளைக் குறிக்கும். Aயுடன் Bயைச் சேர்ப்பதால் Aயின் உருகுநிலை குறைவதை AC என்ற உருகுநிலைக்கோடும், Bயுடன் Aயைச் சேர்ப்பதால் Bயின் உருகுநிலை குறைவதை BE என்ற உருகுநிலைக்கோடும் காட்டுகின்றன. ஒவ்வொன்றிலும் முறையே திண்ம Aயும் - திரவமும், திண்ம Bயும் - திரவமும் ஆகிய இரு நிலைமைகள் சமநிலையில் உள்ளன. எனவே $F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$. CDE என்ற வளைகோடு, வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் திண்மச் சேர்மமான AB, திரவ நிலைமையுடன் சமநிலையில் இருப்பதைக் காட்டுகிறது. இவ்வளைகோட்டின் உச்சநிலைப் புள்ளியான D சேர்மத்தில் முழுதொத்த உருகுநிலையைக் குறிக்கிறது. இவ்விடத்தில் திண்ம நிலைமையும் திரவ நிலைமையும் ஒத்த இயைபைப் பெற்றுள்ளன. இந்த வெப்பநிலையில், இருகூறமைப்பு AB என்ற சேர்மம் மட்டும் திண்ம, திரவ நிலைமைகளில் உள்ள ஒருகூறமைப்பாக மாறுகிறது. அமைப்பின் கட்டின்மை எண் பூஜ்யமாகும்.

C என்ற நல்லுருகுப் புள்ளியில், திரவ நிலைமையுடன் A, AB ஆகிய இரு திண்மங்கள் சமநிலையில் உள்ளன. எனவே $F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$. E என்ற நல்லுருகுப் புள்ளியில், திரவ நிலைமையுடன் B , AB ஆகிய இரு திண்மங்கள் சமநிலையில் உள்ளன.

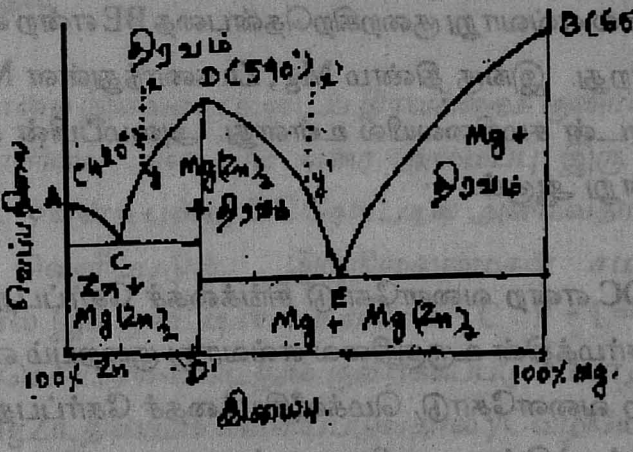
t என்ற வெப்பநிலையில் AB என்ற திண்மத்துடன் சமநிலையிலுள்ள திரவம் x, x_1 ஆகிய இரு வேறு இயைபுகளைப் பெற்றிருப்பதாகக் காணப்படுகிறது. இது எவ்வாறு

நிகழ்கிறதெனில், CDE என்ற வளைகோட்டின் CD என்ற பகுதி, AB என்ற சேர்மத்தின் உருகுநிலை, அதனுடன் A என்ற கூறின் திண்மத்தைச் சேர்ப்பதால் குறைவதையும், DE என்ற பகுதி, ABயின் உருகுநிலை, அதனுடன் B என்ற கூறின் திண்மத்தைச் சேர்ப்பதால் குறைவதையும் குறிப்பதனாலாகும்.

உச்ச முழுதொத்த உருகுநிலை கொண்ட அமைப்புகட்கு எடுத்துக் காட்டுகள்:

Zn - Mg அமைப்பு, Al - Mg அமைப்பு, Au - Sn அமைப்பு, $FeCl_3$ - H_2O அமைப்பு ஆகியன.

சிங்க் – மெக்னீசியம் அமைப்பு



சிங்க் - மெக்னீசியம் ஆகிய இரு உலோகங்கட்கிடையே உண்டாவது $Mg(Zn)_2$ என்ற உலோகக் கலவை. இதன் முழுதொத்த உருகுநிலை 590°C ஆகும். அதன் இயைபு Mg = 79%; Zn = 21%

ஆகும். சிங்க்கின் உருகுநிலை 420°C; மெக்னீசியத்தின் உருகுநிலை 650°C. சேர்மத்தின் உருகுநிலை இவ்விரண்டிற்கும் இடைப்பட்டது. நிலைப்புத்தன்மையுடைய இச்சேர்மம் 590°C வெப்பநிலையில் இயைபு மாறாமல் உருகுகிறது.

A என்ற புள்ளி தூய சிங்க்கின் உருகுநிலையைக் குறிக்கிறது (420°C). இத்துடன் Mg உலோகத்தைச் சிறிது சிறிதாக சேர்ப்பதால் உருகுநிலை குறைவதை AC என்ற வளைகோடு காட்டுகிறது. இங்கு திண்ம Zn, மெக்னீசியம் கரைந்துள்ள Zn உருக்குத் திரவத்துடன் சமநிலையில் உள்ளது. நிலைமைகளின் எண்ணிக்கை இரண்டானதால் கட்டின்மை எண் F = C - P + 1

= 2 - 2 + 1 = 1 ஆகும்.

B என்ற புள்ளி தூய மெக்னீசியத்தின் உருகுநிலையைக் குறிக்கிறது (650°C). இத்துடன் Zn உலோகத்தைச் சேர்ப்பதால் உருகுநிலை எவ்வாறு குறைகிறதென்பதை BE என்ற வளைகோடு காட்டுகிறது. இங்கு திண்ம Mg , Zn கரைந்துள்ள Mg உருக்குத் திரவத்துடன் சமநிலையில் உள்ளது. அமைப்பின் கட்டின்மை எண் ஒன்று ஆகும்.

DC என்ற வளைகோடு சிங்க்கைச் சேர்ப்பதால் $MgZn_2$ என்ற சேர்மத்தின் உருகுநிலை எவ்வாறு குறையும் என்பதையும் DE என்ற வளைகோடு, மெக்னீசியத்தைச் சேர்ப்பதால் $MgZn_2$ என்ற சேர்மத்தின் உருகுநிலை எவ்வாறு குறையும் என்பதையும் காட்டுகிறது.

AC , CD ஆகிய இரு வளைகோடுகளும் இணையும் C என்ற புள்ளி நல்லுருகு நிலையைக் குறிக்கும். Zn, $MgZn_2$ ஆகிய

திண்மங்களும் திரவத்துடன் சமநிலையில் உள்ளன. இங்கு கட்டின்மை எண் பூஜ்யமாகும். நல்லுருகு வெப்பநிலை 400°C ஆகும்.

BE , DE ஆகிய இரு கோடுகளும் இணையும் E என்ற புள்ளி, மற்றொரு நல்லுருகுப் புள்ளியாகும். இரு உலோகங்களின் உருக்குத் திரவத்துடன் Mg , $MgZn_2$ ஆகிய இரு திண்மங்களும் சமநிலையில் உள்ளன. இதிலும் கட்டின்மை எண் பூஜ்யமாகும். இதன் வெப்பநிலை 347°C ஆகும்.

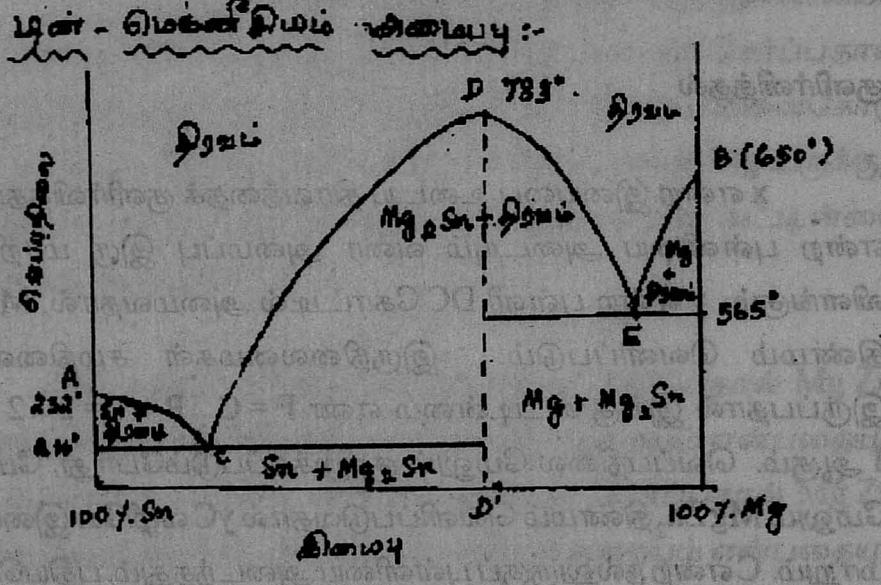
D என்ற புள்ளி சேர்மத்தின் உருகுநிலையாகும். இங்கு திரவமும் திண்மமும் ஒத்த இயைபைப் பெற்றிருக்கும். சேர்மமாகிய $MgZn_2$ சிதைவடையாமல் உருகும் வெப்பநிலையாகிய இது உச்ச முழுதொத்த உருகுநிலையாகும் (590°C).

குளிர்வித்தல்

x என்ற இயைபை உடைய திரவத்தைக் குளிர்வித்தால், y என்ற புள்ளியை அடையும் வரை அமைப்பு இரு மாறியாக விளங்கும். y என்ற புள்ளி DC கோட்டில் அமைவதால், $MgZn_2$ திண்மம் வெளிப்படும். இருநிலைமைகள் சமநிலையில் இருப்பதால் இங்கு கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ ஆகும். வெப்பநிலை மேலும் குறைக்கப்படும்போது, மேலும் மேலும் $MgZn_2$ திண்மம் வெளிப்படுவதால் yC வழியே இயைபும் மாறும். C என்ற நல்லுருகுப் புள்ளியை அடைந்ததும், புதியதொரு திண்மநிலைமையாக, தூய Zn வெளிப்படும். அமைப்பின் கட்டின்மை எண் பூஜ்யமாகிவிடும். அதாவது, மூன்று நிலைமைகளும் ஒன்றுடன் ஒன்று சமநிலையில் இருக்கும்வரை வெப்பநிலையும் இயைபும் மாறாதிருக்கும்.

x' என்ற இயைபை உடைய திரவத்தைக் குளிர்வித்தால் y' என்ற புள்ளியை அடையும் வரை, அமைப்பு இரு மாறியாக விளங்கும். y' என்ற புள்ளி DE என்ற கோட்டில் அமைவதால், இங்கு $Mg Zn_2$ திண்மம் வெளிப்பட ஆரம்பிக்கும். குளிர்வித்தலைத் தொடர்ந்தால், திண்மம் வெளிப்படுதலும் தொடர்ந்து நிகழும். ஆதலால், y'E வழியே வெப்பநிலையும் இயைபும் ஒருங்கே மாறும். E என்ற நல்லுருகு நிலையை அடைந்ததும், புதியதொரு திண்ம நிலைமையாக தூய Mg வெளிப்படும். நல்லுருகு வெப்பநிலைகட்குக் கீழான வெப்பநிலைகளில், திண்ம நிலைமைகள் மட்டுமே இருக்கும்.

டின் – மெக்னீசியம் அமைப்பு

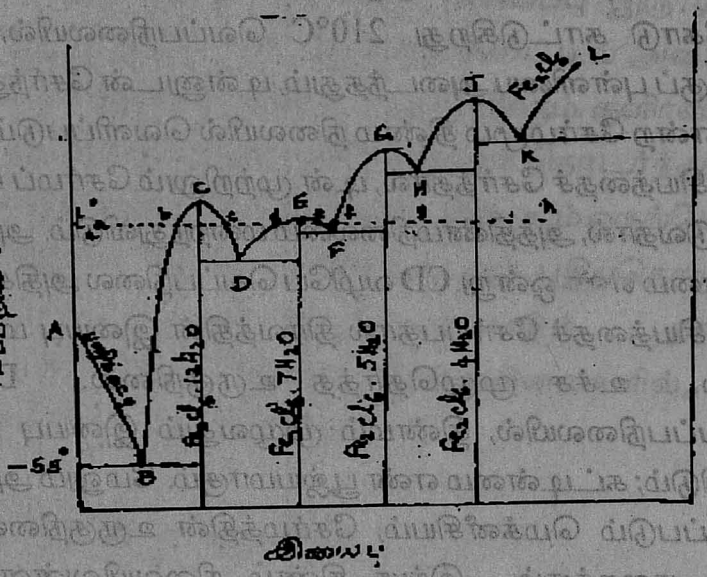


டின், மெக்னீசியம் ஆகிய உலோகங்கட்கிடையே Mg_2Sn என்ற சேர்மம் தோன்றும். A என்ற புள்ளி (232°C)டின்னின் உருகுநிலையையும், B என்ற புள்ளி (650°C) மெக்னீசியத்தின்

உருகுநிலையையும் குறிக்கும். டின்னுடன் மெக்னீசியத்தைச் சேர்த்தால் டின்னின் உருகுநிலை குறைவதை AC என்ற வளைகோடு காட்டுகிறது. 210°C வெப்பநிலையில், C என்ற நல்லுருகுப் புள்ளியை அடைந்ததும், டின்னுடன் சேர்ந்து புதிதாக Mg_2Sn என்ற சேர்மமும் திண்ம நிலையில் வெளிப்படும். மேலும் மெக்னீசியத்தைச் சேர்த்தால், டின் முற்றிலும் சேர்மப் பகுதியாக மாறிவிடுவதால், அத்திண்மநிலைமை மறைந்துவிடும். அமைப்பின் கட்டின்மை எண் ஒன்று. CD வழியே வெப்பநிலை அதிகரித்தலும், மெக்னீசியத்தைச் சேர்ப்பதால் திரவத்தின் இயைபு மாறுவதும் நிகழும். உச்ச முழுதொத்த உருகுநிலை. D(783°C). இவ்வெப்பநிலையில், திண்மம் முழுவதும் இயைபு மாறாமல் உருகிவிடும்; கட்டின்மை எண் பூஜ்யமாகும். மேலும் அமைப்பில் சேர்க்கப்படும் மெக்னீசியம், சேர்மத்தின் உருகுநிலையை DE வழியே குறைக்கும். இங்கு திண்ம நிலையிலுள்ள சேர்மம் திரவத்துடன் சமநிலையிலிருக்கும். E (565°C) என்ற நல்லுருகு நிலையை அடைந்ததும், திரவத்தில் மெக்னீசியத்தின் அளவு பூரித நிலையை எட்டி விடுவதால், அது கரையாமல் திண்மமாகத் தங்கி விடும். இப்போது இங்கே இரு திண்மங்கள், ஒரு திரவம் ஆகிய மூன்று நிலைமைகள் சமநிலையில் இருக்கும்; கட்டின்மை எண் பூஜ்யமாகும். இதே நல்லுருகு நிலையைத் தூய மெக்னீசியத்துடன் டின்னைச் சேர்ப்பதன் மூலம் மெக்னீசியத்தின் உருகுநிலை குறையும் போதும் அடையலாம்.

நிலைமை விளக்கப்படத்தில் DD' என்ற கோட்டிற்கு வலப்புறம் உள்ள பகுதி மெக்னீசியமும் Mg_2Sn சேர்மமும் சமநிலையில் இருப்பதையும், இடப்புறம் உள்ள பகுதி டின்னும் சேர்மமும் சமநிலையில் இருப்பதையும் விளக்குகின்றன. ஆகவே DE என்ற வளைகோடு மெக்னீசியத்தை உடன் சேர்ப்பதால் Mg_2Sn சேர்மத்தின் உருகுநிலை குறைவதையும், DC என்ற வளைகோடு, டின்னை உடன் சேர்ப்பதால் சேர்மத்தின் உருகுநிலை குறைவதையும் காட்டுவதாக அமைந்துள்ளன.

பெரிக்குளோரைடு – நீர் அமைப்பு



இருகூறுஅமைப்பான இதில் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட சேர்மங்கள் தோன்றுகின்றன. Fe_2Cl_6 உப்பிற்கும் நீருக்குமிடையே தோன்றும் நீரேறிய உப்புகளே இச்சேர்மங்கள். படிக வடிவில் கிடைக்கக்கூடிய நிலைப்புத்தன்மையுடைய நான்கு நீரேறிய உப்புகளாவன:

i. $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ பன்னிரு நீர்ப்படிகம்

ii. $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$ எழுநீர்ப்படிகம்

iii. $Fe_2Cl_6 . 5H_2O$ ஐநீர்ப் படிகம்

iv. $Fe_2Cl_6 . 4H_2O$ நால் நீர்ப்படிகம்

இந்த நான்கு நிலைமைகள் தவிர, அமைப்பில் பனிக்கட்டி, நீரற்ற Fe_2Cl_6 ; கரைசல் ஆகிய மூன்று நிலைமைகளும் உள்ளன. வளிமண்டல அழுத்தத்திலேயே வெப்பநிலை, செறிவு ஆகியவை அளக்கப்படுவதால், ஆவி நிலைமை புறக்கணிக்கப்படுகிறது. ஆகவே இது ஒரு சுருக்கப்பட்ட அமைப்பாகும்.

நிலைமை விளக்கப்படத்தில், A என்ற புள்ளி நீரின் உறைநிலையைக் (0°C) குறிக்கும். பனிக்கட்டியுடன் பெரிக்குளோரைடைச் சேர்ப்பதால், பனிக்கட்டியின் உருகுநிலை குறைவதை AB என்ற வளைகோடு காட்டுகிறது. எனவே இதனை பனிக்கட்டியின் உருகுநிலைக்கோடு எனலாம். பனிக்கட்டி உருகுவதால் கிடைத்த நீரில் Fe_2Cl_6 கரையும். ஆகவே பனிக்கட்டி என்ற திண்ம நிலைமையும், Fe_2Cl_6 கரைசல் என்ற திரவநிலைமையும் சமநிலையில் உள்ளன.

B என்ற புள்ளியை அடையும்போது $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ என்ற புதிய நிலைமை திண்ம வடிவில் தோன்றும். வெப்பநிலையை உயர்த்துவதுடன், மேலும் பெரிக்குளோரைடை அமைப்பில் சேர்த்தால், BCD என்ற வளைகோடு கிடைக்கிறது. இது பன்னிருநீர்ப்படிகத்தின் கரைதிறன் கோடாகும். இதில் கரைசலாகிய திரவநிலைமையுடன், பன்னிரு நீர்ப்படிகங்கள் சமநிலையில் இருக்கும். C என்ற தனது உச்ச முழுதொத்த வெப்பநிலையில் அமைப்பு உள்ளபோது, அதில் பெரிக்குளோரைடின் அளவை அதிகரித்தாலோ அல்லது குறைத்தாலோ, பெரிக்குளோரைடின் கரைதிறன் குறையும். இவ்வாறாக, t°C என்ற வெப்பநிலையில் $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ சேர்மம் b , c ஆகிய இரு கரைதிறன்களைப் பெற்றுள்ளது. இவ்வாறு திண்மச் சேர்மங்கள் ஏற்படும் அமைப்பில், ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையிலேயே, இரு வேறு கரைதிறன்களை சேர்மம் பெற்றிருக்கும் செயல் பின்னடைவுக் கரைதிறன் (Retroflex Solubility) எனப்படும்.

BCD கரைதிறன் வளைகோடு முடியுமிடத்தில், அதாவது D என்ற புள்ளியில், $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$ படிகங்கள் தோன்றும். எனவே,

அதனைத் தொடரும் DEF வளைகோடு எழுநீர்ப்படிகத்தின் கரைதிறன் கோடாகும்.

அதன் முடிவுநிலையில் $Fe_2Cl_6 . 5H_2O$ படிகங்கள் தோன்றும். இதன் கரைதிறன் வளைகோடு FGH ஆகும். Hல் தோன்றும் $Fe_2Cl_6 . 4H_2O$ படிகத்தின் கரைதிறன் வளைகோடு HJK ஆகும். K என்ற புள்ளியில், நீரற்ற Fe_2Cl_6 தோன்றும். KL அதன் கரைதிறன் வளைகோடாகும்.

நிலைமை விளக்கப்படத்தில் காணப்படும் வளைகோடுகளும், அவற்றின் வழியே பெரிக்குளோரைடு கரைசலுடன் சமநிலையிலிருக்கும் திடநிலைமைகளுமாவன:

வளைகோடு	சமநிலை
AB	பனிக்கட்டி $\rightleftharpoons$ கரைசல்
BCD	$Fe_2Cl_6 . 12H_2O \rightleftharpoons$ கரைசல்
DEF	$Fe_2Cl_6 . 7H_2O \rightleftharpoons$ கரைசல்
FGH	$Fe_2Cl_6 . 5H_2O \rightleftharpoons$ கரைசல்
HJK	$Fe_2Cl_6 . 4H_2O \rightleftharpoons$ கரைசல்
KL	$Fe_2Cl_6 \rightleftharpoons$ கரைசல்

அனைத்து நிலைமைகளையும் விளக்கக்கூடிய வேதிக்கூறுகள் Fe_2Cl_6., H_2O ஆகிய இரண்டே. எனவே வளைகோடுகளில் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1$

$= 2 - 2 + 1 = 1$ ஆகும்.

C, E, G, J ஆகிய உச்ச வெப்பநிலைகளில், நீரேறிய படிகங்கள் ஒவ்வொன்றும் அதே இயைபை உடைய கரைசலுடன் சமநிலையில் உள்ளன. இந்நான்கு வெப்பநிலைகளும் அவற்றின் உச்ச முழுதொத்த உருகு நிலைகளாகும். இங்கு திண்ம நிலைமையிலும் திரவ நிலைமையிலும் இருக்கும் வேதிக் கூறும் நீரேறிய படிகமாகிய சேர்மமும் ஒன்றேயாதலால், கட்டின்மை எண் F = C — P + 1 = 1 — 2 + 1 = 0 ஆகும்.

நீரேறிய படிகம்	புள்ளி	வெப்பநிலை
$Fe_2Cl_6 . 12H_2O$	C	37° C.
$Fe_2Cl_6 . 7H_2O$	E	32.5°C.
$Fe_2Cl_6 . 5H_2O$	G	56°C.
$Fe_2Cl_6 . 4H_2O$	J	73.5°C.

$Fe_2Cl_6 — H_2O$ அமைப்பின் நிலைமை விளக்கப்படத்தை ஐந்து எளிய நல்லுருகு அமைப்புகளின் சேர்க்கையாகக் கருதலாம். பனிக்கட்டியின் உருநிலையான A, $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ படிகத்தின் முழுதொத்த உருகுநிலையான C ஆகியவற்றுக்கிடையே AB என்ற பனிக்கட்டியின் உருகுநிலைக் கோடும், BC என்ற நீரேறிய படிகத்தின் கரைதிறன் கோடும் உள்ளன. இவை இரண்டும் இணையும் வெப்பநிலை, இவ்வமைப்பு எய்தக் கூடிய மிகக் குறைந்த வெப்பநிலையாகும் (— 55°). B, D, F, H, K ஆகிய ஐந்து புள்ளிகளும், அமைப்பில் புதிய நீரேறிய படிகம் தோன்றும் வெப்ப நிலைகளைக் குறிக்கும். ஒவ்வொன்றிலும் இரு கூறுகளும், மூன்று நிலைமைகளின் சமநிலையில் இருப்பதால் கட்டின்மை எண் F = 2 — 3 + 1 = 0 ஆகும்.

சமநிலையிலுள்ள நிலைமைகள்				புள்ளி	வெப்பநிலை
பனிக்கட்டி	$\rightleftharpoons$	$2H_2O$	$\rightleftharpoons$ கரைசல்	B	— 55° C
$12H_2O$	$\rightleftharpoons$	$7H_2O$	$\rightleftharpoons$ கரைசல்	D	27.4° C
$7H_2O$	$\rightleftharpoons$	$5H_2O$	$\rightleftharpoons$ கரைசல்	F	30° C
$5H_2O$	$\rightleftharpoons$	$4H_2O$	$\rightleftharpoons$ கரைசல்	H	55° C
$4H_2O$	$\rightleftharpoons$	Fe_2Cl_6	$\rightleftharpoons$ கரைசல்	D	66° C

வெப்பநிலை மாறாநிலையில் ஆவியாக்கல்

31° C வெப்பநிலையில் பெரிக் குளோரைடின் நீர்த்த கரைசல் ஆவியாக்கப்படுகிறது. தொடக்க நிலையில் கரைசலின் செறிவு a ஆகும். வெப்பநிலை மாறாதிருக்க, இக்கரைசல் a h வழியே அடர்விக்கப்படுகிறது. இதனிடையில், b என்ற புள்ளியை அடைந்ததும், $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ திண்மம் தோன்றுகிறது. கரைசலின் இயைபு மாறா நிலையில் ஆவியாதல் தொடர்ந்து நிகழும். திண்மம் மட்டுமே எஞ்சியிருக்கும் நிலையில், தொடர்ந்து ஆவியாக்கினால், நீரேறிய படிகத்திலிருக்கும் நீர் வெளியேறி, செறிவு அதிகரித்த அடர் கரைசல் C என்ற இயைபுடன் கிடைக்கும். திண்மம் முற்றிலும் திரவமாக மாறிவிடும். இத்திரவம் ஆவியாக்கப்பட்டு d என்ற நிலையில் $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$ திண்மம் கிடைக்கும். e, f ஆகிய நிலைகட்கிடையே திண்மம் முற்றிலும் திரவமாகும். மேலும் அடர்விக்கப்படும் இத்திரவம் f என்ற நிலையில் $Fe_2Cl_6 , 5 H_2O$ என்ற திண்மமாகி மீண்டும் g என்ற நிலையில் திரவமாகும். இவ்வாறு மேலும் $Fe_2Cl_6 . 4 H_2O$ படிகமாக மாறி, இறுதியில் நீரற்ற Fe_2Cl_6 திண்ம நிலையில் கிடைக்கும். இது ஓர் அசாதாரணமான மாற்றமாகும்.

இணையாத உருகுநிலை (Incongruent melting point) கொண்ட சேர்மங்களைத் தரும் அமைப்புகள்

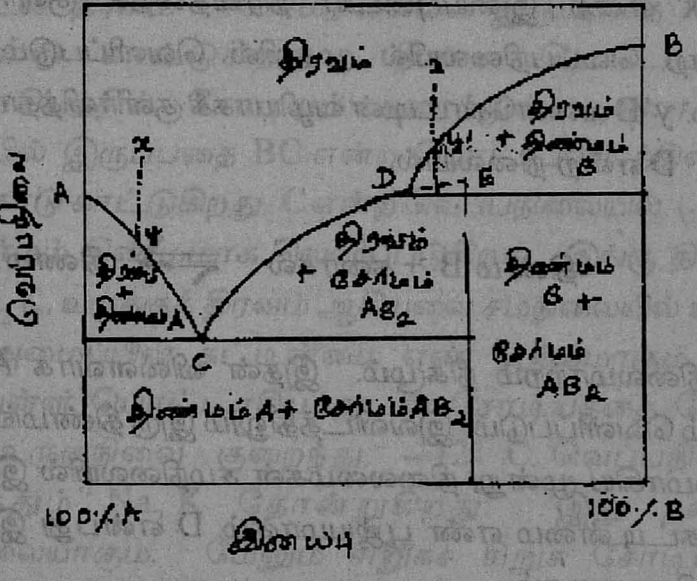
சில அமைப்புகளில், இரு கூறுகளுக்குமிடையே தோன்றும் சேர்மம், சூடுபடுத்தப்படும்போது முழுதொத்து உருகாது, சிதைவுற்று, வேறொரு புதிய திண்மத்தையும்,

அத்திண்மத்தின் இயைபிலிருந்து வேறுபட்ட இயைபுடைய திரவத்தையும் தரும்.

$$S_1 \rightleftharpoons S_2 + \text{கரைசல் அல்லது உருக்குத் திரவம்.}$$

திண்மம் புதியதிண்மம்

இச்சிதைவு நிகழும் வெப்பநிலை இணையாத உருநிலை எனப்படும். அவ்வமயம் நிகழும் மாற்றம் நிலைத் திரிபு (transition) அல்லது மெரிடெக்டிக் (meritectic) அல்லது பெரிடெக்டிக் (Peritectic) வினை எனப்படும். அதற்கேற்ப, இணையாத உருகுநிலையும் இடைநிலை வெப்பநிலை அல்லது மெரிடெக்டிக் வெப்பநிலை அல்லது பெரிடெக்டிக் வெப்பநிலை என்றழைக்கப்படும். மூன்று நிலைமைகள் (இரு திண்மங்களும் ஒரு திரவமும்) சமநிலையிலிருக்கும் இவ்வெப்பநிலையில் அமைப்பின் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ ஆகும். இத்தகைய அமைப்புகளின் பொது நிலைமை விளக்கப்படம் கீழ்க்கண்டவாறு அமையும்.



A என்பது A என்ற கூறின் உருகு நிலையையும் B என்பது Bஎன்ற B கூறின் உருகு நிலையையும் குறிக்கும். இவ்விரு கூறுகளும் AB_2 என்ற சேர்மத்தைத் தருகின்றன. E என்பது இச்சேர்மத்தின் முழுதொத்த உருகுநிலையெனில், அதைவிடச் சற்றுக் குறைந்த D என்ற வெப்ப நிலையிலேயே AB_2 சிதைவடைகிறது. எனவே D என்பது சேர்மத்தின் இணையாத உருகுநிலை எனப்படும். A என்ற கூறின் உருகுநிலைக் கோடாக AC என்ற வளைகோடும், B என்ற கூறின் உருநிலைக் கோடாக BD என்ற வளைகோடும் உள்ளன. CD என்பது சேர்மம் AB_2 வின் உருகுநிலைக் கோடு. இதன் வழியே சேர்மம் அதன் திரவத்துடன் சமநிலையில் உள்ளது.

x என்ற இயைபுடைய திரவத்தைக் குளிர்வித்தால், y என்ற வெப்பநிலையை அடைந்ததும், திண்ம நிலையில் A வெளிப்படும். மேலும் குளிர்வித்தால் yC வழியே வெப்பநிலையுடன் இயைபும் மாறும். C என்ற நல்லுருகு நிலையை அடைந்ததும் சேர்மமாகிய AB_2 திண்ம நிலையில் தோன்றும்.

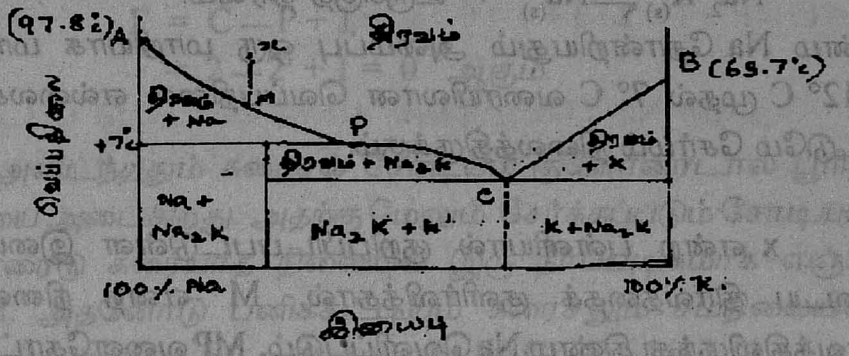
x' என்ற இயைபுடைய திரவத்தைக் குளிர்வித்தால், y' என்ற வெப்பநிலையில் முதலில் வெளிப்படும் திண்மம் B ஆகும். y'D வளைகோட்டின் வழியாகக் குளிர்வித்தால் இயைபு மாறும். D என்ற நிலையில்,

திண்ம B + கரைசல் $\rightleftharpoons$ திண்ம AB_2

என்ற நிலைமாற்றம் நிகழும். இதன் விளைவாக AB_2 என்ற திண்மம் வெளிப்படும். இவ்விடத்திலும் இரு திண்மங்களும் ஒரு திரவமுமாகிய மூன்று நிலைமைகள் சமநிலையில் இருப்பதால் இதன் கட்டின்மை எண் பூஜ்யமாகும். D என்பது இடைநிலை வெப்பநிலையாகும்.

சோடியம் – பொட்டாசியம் அமைப்பு

இணையாத உருகுநிலை கொண்ட சேர்மம் உண்டாகும் அமைப்புகட்கு இது ஓர் எடுத்துக்காட்டு. இங்கு உண்டாகும் சேர்மம் Na_2K ஆகும். நிலைமை விளக்கப் படத்தில் A (97.8° C),



B (63.7°C) ஆகிய புள்ளிகள் Na, K ஆகியவற்றின் உருகுநிலைகளைக் குறிக்கும். சோடியத்துடன் பொட்டாசியத்தைச் சேர்த்தால், சோடியத்தின் உருகுநிலை குறைவதுடன், உருகிய சோடியத்தில் பொட்டாசியம் கரைந்துள்ள கரைசலுடன் திண்ம Na சமநிலையில் இருப்பதை AP என்ற வளைகோடு காட்டுகிறது. திண்ம பொட்டாசியம், பொட்டாசியத்தில் சோடியம் கரைந்துள்ள கரைசலுடன் சமநிலையில் இருப்பதை BC என்ற பொட்டாசியத்தின் உருகு நிலைக் கோடு காட்டுகிறது. C என்ற வெப்பநிலையில், (—12° C), Na_2K சேர்மம் திண்மமாக வெளிப்படுகிறது. இங்கு திண்ம K, திண்ம Na_2K, உருக்குத் திரவம் ஆகியவை சமநிலையில் உள்ளன. ஆகவே அமைப்பின் கட்டின்மை எண் பூஜ்யமாகும். உருகு நிலையிலுள்ள பொட்டாசியத்துடன் சோடியத்தை சேர்க்கும் போது, உருகுநிலை குறைந்து, —12° C வெப்பநிலையை அடைந்ததும் Na_2K தோன்றுகிறது. இது நல்லுருகு வெப்பநிலையாகும். மேலும் சிறுகச் சிறுக சோடியத்தைச் சேர்த்தால், திண்ம நிலையில் இருந்த பொட்டாசியம், மேலும்

Na_2K உண்டாகும் பொருட்டு மறைந்து விடும். Na_2K திண்மமும் திரவமுமாகிய இரு நிலைமைகளை மட்டும் கொண்ட அமைப்பில் சோடியத்தைச் சேர்த்தவாறு சூடுபடுத்தினால் 'ஒருமாறி' வளைகோடான CP கிடைக்கும். சேர்மத்தின் இணையாத உருகுநிலை P(+7°C) ஆகும். இந்த வெப்ப நிலையில், சேர்மம் கீழ்க்கண்டவாறு சிதைவடையும்.

$$Na_2K_{(s)} \rightleftharpoons Na_{(s)} + \text{உருக்குத் திரவம்.}$$

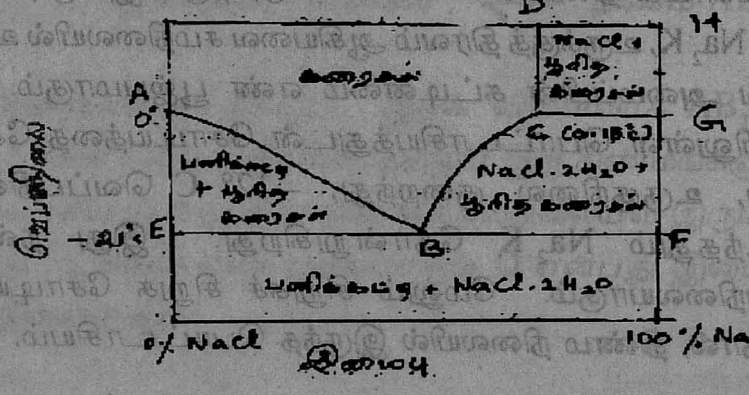
திண்ம Na தோன்றியதும் அமைப்பு ஒரு மாறியாக மாறும். — 12° C முதல் 7° C வரையிலான வெப்பநிலை எல்லைக்குள் மட்டுமே சேர்மம் நிலைத்திருக்கும்.

x என்ற புள்ளியால் குறிப்பிடப்பட்டுள்ள இயைபை உடைய திரவத்தைக் குளிர்வித்தால், M என்ற நிலையில் திரவத்திலிருந்து திண்ம Na வெளிப்படும். MP வளைகோட்டின் வழியே வெப்பநிலை குறையக் குறைய இயைபும் மாறும். இணையாத உருகுநிலையான Pயை அடைந்ததும், திண்ம Na திரவத்துடன் வினைபுரிந்து Na_2K திண்மமாக மாறும்.

$$Na_{(s)} + \text{உருக்குத் திரவம்} \rightleftharpoons Na_2K_{(s)}$$

இதை மேலும் குளிர்வித்தால் திண்ம Na_2Kவும் திரவமும் சமநிலையில் இருப்பதான அமைப்பு நல்லுருகுப் புள்ளியான Cயை எட்டி, அங்கு திண்ம K உடன் தோன்றும்.

சோடியம் குளோரைடின் நீர் அமைப்பு



A என்பது பனிக்கட்டியின் உருகுநிலை 0° C ஆகும். சோடியம் குளோரைடை பனிக்கட்டியுடன் சேர்த்தால் அதன் உருகுநிலை குறைவதையும், பனிக்கட்டி கரைவதால் உண்டாக நீரில் கரையும் சோடியம் குளோரைடின் கரைசலின் இயைபு மாறுவதையும் AB காட்டுகிறது. இக்கோடு பனிக்கட்டியின் உருகுநிலைக் கோடாகும். இக்கோட்டின் வழியே பனிக்கட்டியும் சோடியம் குளோரைடு கரைசலும் சமநிலையில் உள்ளன. அமைப்பின் கட்டின்மை எண்

$$\Gamma = C - P + 1$$
$$= 2 - 2 + 1 = 0 \text{ ஆகும்.}$$

Bயை அடைந்ததும் கரைசல் சோடியம் குளோரைடால் பூரித நிலையை அடைகிறது. அதற்கு மேலும் சேர்க்கப்படும் சோடியம் குளோரைடு கரையாத நிலையில் இரு நீர்ப்படிகமாக எஞ்சி இருக்க, அதனோடு பனிக்கட்டியும் கரைசலும் சமநிலையில் இருக்கும். எனவே கட்டின்மைஎண் $F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ ஆகும்.

நல்லுருகுப் புள்ளியான இதற்குரிய வெப்பநிலை −21° C, கரைசலின் இயைபு 23% சோடியம் குளோரைடாகும். சோடியம் குளோரைடு - நீர் ஆகிய இவ்விரு கூறமைப்பு எய்தக் கூடிய குறைந்த பட்ச வெப்பநிலை ஆகும்.

அமைப்பினுள் மேலும் சோடியம் குளோரைடைச் சேர்த்தவாறே சூடுபடுத்தினால், பனிக்கட்டி முற்றிலும் உருகி மறைந்து விடும். வெப்பநிலையை அதிகரித்தால் $NaCl . 2H_2O$ சேர்மத்தின் கரைதிறன் எவ்வாறு மாறுகிறது என்பதை BC என்னும் கரைதிறன் கோடு காட்டுகிறது. $NaCl . 2H_2O$ படிகமும் கரைசலும் சமநிலையில் இருக்கும்போது, அமைப்பின் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ ஆகும். வெப்பநிலை உயர்வதால் சோடியம் குளோரைடின் கரைதிறன் மெதுவாகவே அதிகரிக்கிறது என்பதை இவ்வளை கோட்டின் சாய்வு செங்குத்தாக இருப்பது காட்டுகிறது.

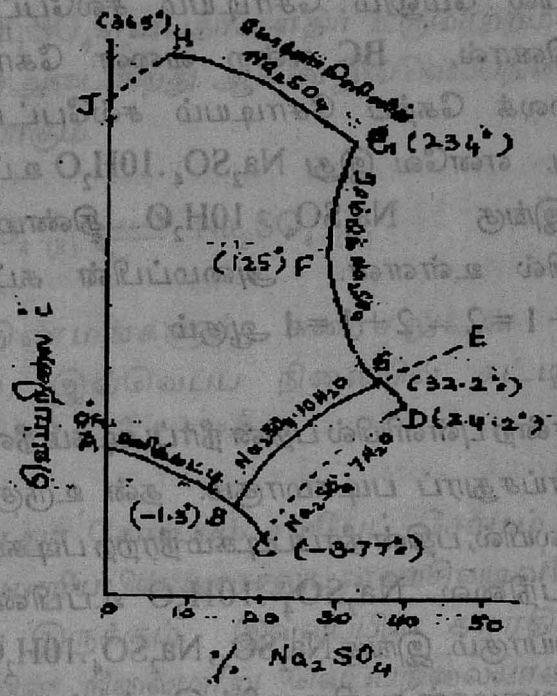
0.15° C வெப்பநிலையை எட்டும்போது, இரு நீர்ப்படிகம் என்பது நீரற்ற சோடியம் குளோரைடாக மாறுகிறது. உருகுநிலையை அடையும் முன்பே சேர்மம் சிதைவடைந்து வேறொரு திண்மத்தைத் தரும் இவ்வெப்ப நிலையே சேர்மத்தின் இணையாத உருகு நிலையாகும். இரு நீர்ப்படிகம், நீரற்ற படிகம், கரைசல் ஆகிய மூன்று நிலைமைகள் சமநிலையில் இருக்கக் கூடிய C என்ற புள்ளியில், அமைப்பின் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ ஆகும்.

நீரற்ற NaCl சேர்மத்தின் கரைதிறன் கோடு CD ஆகும். சேர்மமும் கரைசலுமாகிய இரு நிலைமைகள் சமநிலையில் இருக்கும்போது அமைப்பின் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ ஆகும்.

ABCD கோடுகட்கு மேலுள்ள பரப்பு பூரிதமடையாத கரைசலைக் குறிக்கும். ABC கோடுகட்குட்பட்ட பரப்பு பனிக்கட்டியும் பூரிதக் கரைசலும் சமநிலையில் இருப்பதையும், CBFGக்கு உட்பட்ட பரப்பு $NaCl . 2H_2O$ படிகங்களும் பூரிதக் கரைசலும் சமநிலையில் இருப்பதையும் காட்டுகின்றன. DCGH கோடுகளுக்குட்பட்ட பரப்பில் நீரற்ற சோடியம் குளோரைடு கரைசலுடன் சமநிலையிலுள்ளது. நல்லுருகுப்புள்ளியின் வழிசெல்லும் EBF காட்டின் கீழ் திண்ம நிலை மட்டுமே காணப்படும்

சோடியம் சல்பேட் – நீர் அமைப்பு

சோடியம் சல்பேட் பதின் நீர்ப்படிகம், எழுநீர்ப்படிகம் ஆகிய இரு நீரேறிய உப்புகளைத் தரும். மேலும், நீரறற்ற சோடியம் சல்பேட் சேர்மமானது சாய்சதுரம், ஊசி வடிவம் ஆகிய இரு புற வேற்றுருக்களாகவும் உள்ளது. இந்நான்கு நிலைமைகளைத் தவிர பனிக்கட்டி, கரைசல் ஆகியவையும் உள்ள இரு கூறமைப்பு இது. ஆய்வுகள் ஒரு வளிமண்டல அழுத்தத்தில் நடத்தப்படுவதால், ஆவி நிலைமை புறக்கணிக்கப்பட்டு



சுருக்கப்பட்ட அமைப்பாகும் இது. நிலைமை விளக்கப்படத்தில், A என்பது பனிக்கட்டியின் உருகுநிலை 0°C ஆகும். நீரற்ற Na_2SO_4 உப்பைப் பனிக்கட்டியில் சேர்த்தால் உருகுநிலை குறைவதை AB என்ற வளைகோடு காட்டுகிறது. பனிக்கட்டி உருகிய நீரில் Na_2SO_4 கரைகிறது பனிக்கட்டியும் உருகிய நீரில் கரைகிறது. பனிக்கட்டியும் கரைசலும் சமநிலையில் உள்ளன. நிலைமை விதிப்படி, அமைப்பின் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ ஆகும்.

B என்ற நல்லுருகுப் புள்ளியில் புதிய திண்ம நிலைமையாக $Na_2SO_4.10H_2O$ என்ற நீரேறிய சேர்மம் தோன்றும். —1.3° C என்ற வெப்பநிலையே இவ்வமைப்பு எய்தும் குறைந்த பட்ச வெப்பநிலையாகும். இங்கு பனிக்கட்டி, $Na_2SO_4.10H_2O$, கரைசல் ஆகிய மூன்று நிலைமைகளும் சமநிலையில் இருப்பதால், அமைப்பின் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ ஆகும்.

இந்நிலையில் மேலும் சோடியம் சல்பேட்டைச் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால், BC என்ற வளை கோட்டின் வழியே வெப்பநிலைக் கேற்ப சோடியம் சல்பேட்டின் கரைதிறன் மாறுகிறது. எனவே இது $Na_2SO_4.10H_2O$ உப்பின் கரைதிறன் கோடு. இங்கு $Na_2SO_4 . 10H_2O$ திண்மமும் கரைசலும் சமநிலையில் உள்ளன. அமைப்பின் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ ஆகும்.

E என்ற புள்ளியில் பதின் நீர்ப்படிகம் நீரை இழந்து நீரற்ற Na_2SO_4 சாய்சதுரப் படிகமாகும். தன் உருகுநிலை அல்லாத வெப்பநிலையில், பதின் நீர்ப்படிகம் நீரற்ற படிகமாக மாறுவதால் இவ்வெப்பநிலை $Na_2SO_4.10H_2O$ உப்பின் முழுதொத்த உருகுநிலையாகும். இங்கு Na_2SO_4, $Na_2SO_4.10H_2O$ கரைசல் ஆகிய மூன்று நிலைமைகள் சமநிலையில் இருக்கும். எனவே கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ ஆகும்.

$$Na_2SO_4.10H_2O \underset{}{\overset{32.2\,^{\circ}C}{\rightleftharpoons}} Na_2SO_4 + 10H_2O.$$

பதின்நீர்ப்படிகம் முழுவதும் மறையும் வரை அமைப்பைச் சூடேற்றினால், அதன்பின், சாய்சதுர சோடியம் சல்பேட்டும் கரைசலும் சமநிலையில் இருக்கக் கூடியதான சாய்சதுர சோடியம் சல்பேட்டின் கரைதிறன் கோடு EG கிடைக்கும். இப்போது அமைப்பின் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ ஆகும். வளைகோட்டின் அமைப்பை நோக்கும்போது, F என்ற புள்ளியால் குறிப்பிடப்படும் 125°C வெப்பநிலை வரை கரைதிறன் குறைவதையும், மேலும் வெப்பநிலையை 234° C வரை, அதாவது G என்ற புள்ளி வரை உயர்த்தினால், கரைதிறன் அதிகரிப்பதையும் அறியலாம்.

G என்ற வெப்பநிலையில் சாய்சதுர Na_2SO_4 என்பது ஊசிவடிவ Na_2SO_4 என்பதாக எதிர் உருமாற்றம் (enantiotropic transformation) அடைகிறது. ஆகவே இவ்வெப்பநிலை இடைநிலை வெப்பநிலையாகும்.

$$Na_2SO_{4\,(R)} \rightleftharpoons Na_2SO_{4\,(M)}$$

இவ்விரு திண்மங்களும் கரைசலுடன் சமநிலையில் இருப்பதால், இவ்வெப்ப நிலையில் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$.

சாய்சதுர சோடியம் சல்பேட் சேர்மம் ஊசி வடிவாக முழுமையாக மாறியபின், கரைசலுடன் ஊசிவடிவ Na_2SO_4 மட்டுமே சமநிலையில் இருக்கும். இவ்வுப்பின் கரைதிறன் கோடான GH, கரைசலின் நிலைமாறு வெப்பநிலையான 365°C வரை வெப்பநிலை உயரும்போது, படிப்படியாகக் கரைதிறன் குறைவதைக் காட்டுகிறது. இக்கரைதிறன் கோட்டில் அமைப்பின் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ ஆகும்.

சிற்றுறுதிச் சமநிலைகள்

B என்ற புள்ளியில் பதின் நீர்ப்படிகம் தோன்றா வண்ணம், பனிக்கட்டியை கவனமாகக் குளிர்வித்தால், மிகைக்குளிர் செய்யப்பட்ட சோடியம் சல்பேட் பூரிதக் கரைசலின் உறைநிலைக் கோடு BC கிடைக்கும்.

C (—3.77°C) ஒரு சிற்றுறுதி நல்லுருகுப் புள்ளியாகும். இங்கு சிற்றுறுதித் திண்ம நிலைமையில் எழுநீர்ப்படிகம் வெளிப்படும். இங்கு பனிக்கட்டி, மிகைக் குளிர வைக்கப்பட்ட கரைசல், எழுநீர்ப்படிகம் ஆகிய மூன்று நிலைமைகள் சமநிலையில் இருக்கும்.

தொடரும் CD என்ற வளைகோடு எழுநீர்ப்படிகத்தின் கரைதிறன் கோடு. இவ்வழியே $Na_2SO_4.7H_2O$, கரைசல் ஆகியவை சமநிலையில் இருக்கும்.

ED என்பது சாய்சதுர Na_2SO_4 கரைசலை விரைவாகக் குளிரச் செய்தால், 32.2° C வெப்பநிலையில் $Na_2SO_4.10H_2O$ தோன்றாமலேயே நீடித்துச் செல்லும் சாய்சதுர Na_2SO_4ன் கரைதிறன் கோடாகும்.

EE' என்பது E என்ற புள்ளியில் $Na_2SO_4.10H_2O$ சேர்மம் நீரற்ற படிகமாக மாற, போதுமான கால அவகாசம் கிடைக்காவிட்டால், நீடித்துச் செல்லும் சிற்றுறுதிப்பதின் நீர்ப்படிகத்தின் கரைதிறன் கோடு ஆகும்.

சிற்றுறுதித் திண்மமான எழுநீர்ப்படிகம், மற்றொரு சிற்றுறுதித் திண்மமான சாய்சதுர சோடியம் சல்பேட்டாக மாறும் இடைநிலை வெப்பநிலை D ஆகும்,

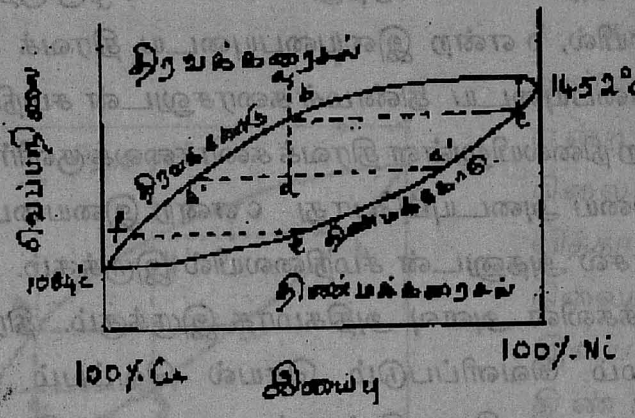
J என்பது சோடியம் சல்பேட்டின் கரைதிறன் பூஜ்யமாக மாறியிருக்கக் கூடிய நிலையைக் காட்டும் புள்ளியாகும்.

ஒன்றுடனொன்று முழுமையாகக் கலக்கும் திண்மக் கரைசல்களைத் தரும் இரு கூறமைப்புகள்

இவ்வகை அமைப்புகளில் இரு கூறுகளின் திண்மங்களும் ஒன்றிலொன்று முழுமையாகக் கலக்கும் தன்மையுடையவை யாதலால், திரவத்திலிருந்து தூய நிலையிலுள்ள கூறுகளோ, அவற்றின் சேர்மங்களோ திண்மமாக வெளிப்படுவதில்லை. இவற்றின் உறைநிலை இயைபு வரைபடங்கள் மூன்று வகைப்படும்.

முதல் வகை: இடைப்பட்ட உறைநிலை கொண்ட அமைப்புகள்:

காப்பர் – நிக்கல் அமைப்பு



காப்பரும் நிக்கலும் திண்ம நிலையில் எல்லா விகிதங்களிலும் ஒன்றாகக் கலக்கும். காப்பரின் உருகு நிலை 1084°C; நிக்கலின் உருகுநிலை 1452°C காப்பருடன் நிக்கலைச் சேர்ப்பதால், காப்பரின் உருகுநிலை அதிகரிக்கும்; ஆனால், நிக்கலுடன் காப்பரைச் சேர்ப்பதால், நிக்கலின் உருகுநிலை குறையும். இரண்டு உலோகங்களின் கலவையின் உருகுநிலையோ இவ்விரண்டின் உருகுநிலைகட்கும் இடைப்பட்டதாயிருக்கும்.

நிலைமை விளக்கப் படத்தில், மேற்புறக்கோடு உறைநிலை அல்லது திரவக்கோடு; கீழ்ப்புறக்கோடு உருகுநிலை அல்லது திண்மக்கோடு. கோடுகளின் மேற்பகுதி அமைப்பு திரவக் கரைசலாயிருப்பதையும், கீழ்ப்பகுதி அமைப்பு திண்மக் கரைசலாயிருப்பதையும் காட்டுகின்றன. இரண்டு கோடுகட்கும் இடைப்பட்ட பகுதியில் திண்மமும் திரவமும் ஒருங்கே இருக்கும். இக்கோடுகள் எந்தவொரு குறைந்த பட்ச அல்லது அதிகபட்ச வெப்பநிலையிலும் இணைகின்றவாறில்லாமல், இருகூறுகளும்

பல இயைபுகளை உடைய தொடர் கரைசல்களைத் தரும். எந்தவொரு வெப்பநிலையிலும் சமநிலையிலிருக்கும் திண்மக் கரைசல், திரவக் கரைசல் ஆகியவற்றின் இயைபுகளை, அவ்வெப்ப நிலையில் இருகோடுகளையும் இணைக்கும் இணைப்புக் கோடு (tie line) மூலம் அறியலாம். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில், b என்ற இயைபையுடைய திரவக் கரைசல், c என்ற இயைபையுடைய திண்மக் கரைசலுடன் சமநிலையிலி ருக்கும் a என்ற நிலையிலுள்ள திரவக் கரைசலைக் குளிர்வித்தால் b என்ற நிலையை அடையும்போது c என்ற இயைபையுடைய திண்மக் கரைசல் அதனுடன் சமநிலையில் இருக்கும். திண்மக் கரைசலில் நிக்கலின் அளவு அதிகமாக இருக்கும். திரவத்திலி ருந்து திண்மம் வெளிப்படும் செயல் வெப்பம் உமிழும் செயலாகும். ஆகவே திண்மக் கரைசல் வெளிப்பட ஆரம்பித்ததும் குளிர்தல் வேகம் குறையும். மேலும் வெப்பநிலை குறைந்து d என்ற நிலையை அடையும்போது, b' என்ற இயைபுடைய திரவக் கரைசலும், c' என்ற இயைபுடைய திண்மக் கரைசலும் சமநிலையில் இருக்கும். இது d வழியே செல்லும் b' c' d என்ற இணைப்புக் கோட்டின் மூலம் அறியப்படுகிறது. மேலும், லீவர் விதிப்படி,

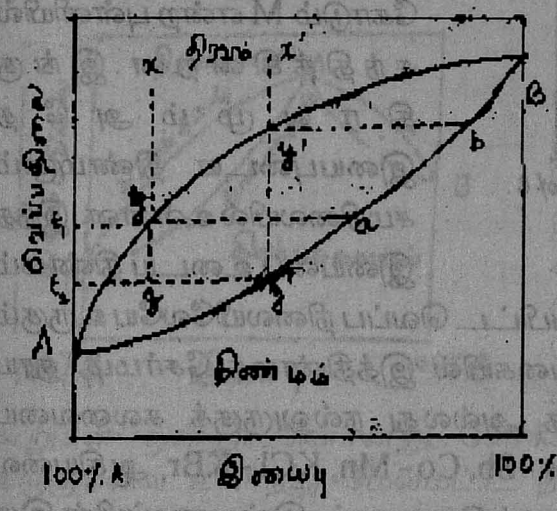
$$\text{சமநிலையில்} \quad \frac{\text{திண்மத்தின் அளவு}}{\text{திரவத்தின் அளவு}} = \frac{b'd}{dc'}$$

b' என்ற இயைபுடைய கரைசலைத் தொடர்ந்து குளிர்வித்தால் e என்ற நிலையை அடைந்ததும், திரவம் முற்றிலும் திண்மமாக மாறிவிடும்.

ஒவ்வொரு கட்டத்திலும் வெளிப்படும் திண்மத்தில் நிக்கலின் அளவு அதிகமாக இருப்பதால், திண்மத்தை நீக்கிய பின்

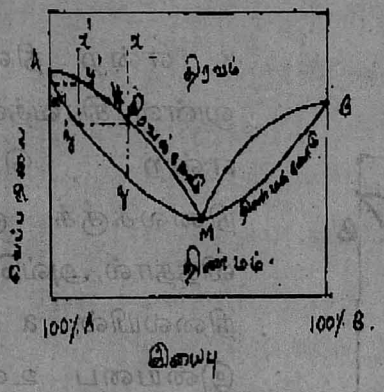
எஞ்சியிருக்கும் திரவத்தில் காப்பரின் விகிதம் அதிகமாகும் இதனடிப்படையில் பின்னப் படிகமாக்கல் நடைமுறைப் படுத்தப்படுத்துகிறது.

பின்னகப் படிகமாக்கல்



x என்ற நிலையிலுள்ள திரவத்தை t_1 என்ற வெப்ப நிலைக்குக் குளிர்வித்தால், அவ்வெப்ப நிலையில், a என்ற இயைபை உடைய திண்மம் வெளிப்படும் t_2 என்ற வெப்ப நிலைக்கு மேலும் குளிர்வித்தால், அப்போது வெளியாகும் திண்மத்தின் இயைபு z' ஆக இருக்கும். z' என்ற இயைபையுடைய இத்திண்மத்தைப் பிரித்தெடுத்து x' என்ற நிலையிலுள்ள திரவமாகும் வரை சூடு செய்து, பின் குளிரச் செய்தால் y' என்ற திரவத்தின் நிலைக்கு நேராக b என்ற இயைபை உடைய திண்மம் வெளிப்படும். ஆரம்பத்தில் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட திண்மத்தில் இருந்ததைவிட, இதில் B என்ற கூறின் அளவு அதிகமாக இருக்கும். இச்செயல் முறையைத் திரும்பத் திரும்பச் செய்தால் B செறிந்த திண்மக் கரைசல்களும் A செறிந்த திரவக் கரைசல்களும் கிடைக்கும். இறுதியில் இரு கூறுகளையும் படிகமாக்கித் தனித் தனியே பெறமுடியும்.

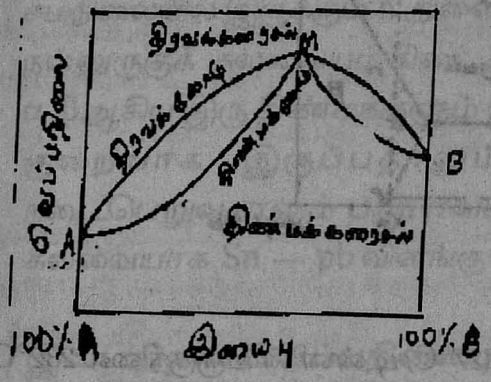
இரண்டாம் வகை: கீழ்மட்ட உருகுநிலை கொண்ட திண்மக் கரைசல்கள் உண்டாகும் அமைப்புகள்



A, B ஆகியவை இரு கூறுகளின் உருகு நிலைகளைக் குறிக்கும். திரவக் கோடும் திண்மக் கோடும் M என்ற புள்ளியில் சந்திக்கின்றன. இங்கு திரவமும் அதே இயைபுடைய திண்மமும் சமநிலையில் உள்ளன. இந்த இயைபை உடைய திண்மம் M என்ற புள்ளிக்குரிய குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையிலேயே உருகும் அல்லது உறையும். இவ்வகையில் இத்திண்மச் சேர்மம், தூய நிலையிலுள்ள சேர்மத்தை அல்லது நல்லுருகுக் கலவையை ஒத்திருக்கிறது. Cu - Au, As - Sb, Co - Mn, KCl - KBr ஆகியவை இவ்வமைப்புக்கு எடுத்துக் காட்டுகளாகும். இவ்வமைப்பின் இரு கூறுகளையும் பின்னப் படிகமாக்கல் முறை மூலம் பிரிக்க முடியாது. x என்ற நிலையிலுள்ள திரவக் கரைசலைக் குளிர்வித்தால், y என்ற நிலையிலுள்ள திரவக் கரைசலுடன் சமநிலையில் இருக்கும்படியான z' என்ற இயையுடைய திண்மக் கரைசல் கிடைக்கும். இந்தத் திண்மக் கரைசலை நீக்கிப் பிரித்து சூடுபடுத்தினால், x' என்ற வெப்ப நிலையிலுள்ள திரவக் கரைசலாகும். அதைக் குளிர்வித்தால் y' என்ற நிலையில் அதனுடன் சமநிலையில் a என்ற இயைபுடைய திண்மக் கரைசல் இருக்கும். இந்த இடத்தில் திண்மக் கரைசலில் உள்ள Aயின் அளவு z' என்ற இடத்தில் இருந்ததைவிட அதிகமாக உள்ளது. பின்னப் படிகமாக்கும் போது திரவத்தின் இயைபு Ay'yM வழியாகவும், திண்மத்தின் இயைபு Aயை நோக்கியவாறும் மாறும். இறுதியில், திண்ம நிலையில் தூய A என்ற கூறும், M என்ற இயைபுடைய திரவமும் கிடைக்கும். இதுபோலவே, B என்ற கூறு செறிந்த

திரவத்தைக் குளிர்வித்து, பின்னப் படிகமாக்கும்போது தூயநிலையில் B என்ற கூறும், M என்ற இயைபுடைய திண்மக் கரைசலும் கிடைக்கும். இவ்வாறாக முழுமையான பின்னப் படிகமாக்கல் இவ்வமைப்பில் இயலாததாகும்

மூன்றாம் வகை: மேல்மட்ட உருகுநிலை கொண்ட திண்மக் கரைசல்களைத் தரும் அமைப்புகள்



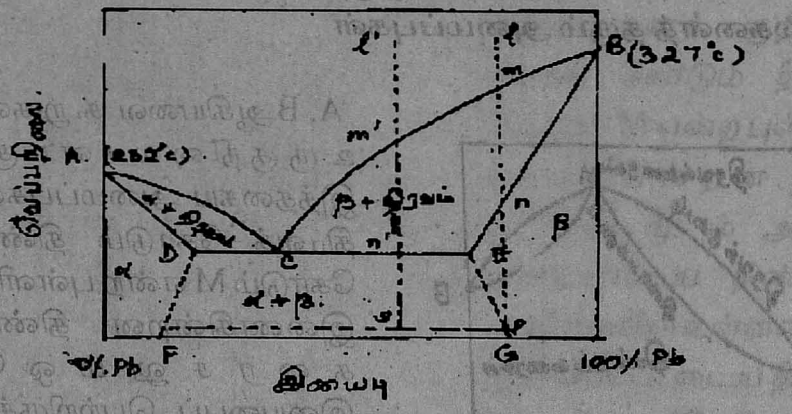
A, B ஆகியவை கூறுகளின் உருகுநிலைகளாகும். இத்தகைய அமைப்புகளில் திரவக் கோடும் திண்மக் கோடும் M என்ற புள்ளியில் இணைகின்றன. திண்மக் கரைசலும் ஒரே இயைபைப் பெற்றிருக்கும் மேல்மட்ட உருகுநிலையாகும். இந்தப் புள்ளி கூறுகள் ஒன்றுடனொன்று சேர்க்கப்படும்போது அவற்றின் உருகுநிலை உயர்ந்து மேல்மட்ட நிலையை அடையும். இந்த அமைப்புகளிலும், பின்னப்படிகமாக்கல் மூலம் கூறுகளைப் பிரிக்க முடியாது. இவ்வமைப்பைச் சேர்ந்தவை d புரோமோ காம்ஃபர், l புரோமோ காம்ஃபர் d கார்வாக்ஸைம் l கார்வாக்ஸைம் ஆகியவை.

அரைகுறையாய்க் கலந்த திண்மக் கரைசல்களைத் தரும் இருகூறமைப்புகள்

இரு திண்மங்களும் ஒன்றுடனொன்று முழுமையாகக் கலவாமல் பகுதியளவாய்க் கலக்கும் அமைப்புகளும் உள. ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் திண்ம Aயில் திண்ம B அரைகுறையாகவும், திண்ம Bயில் திண்ம A அரைகுறையாகவும் கலந்திருக்கும். A யுடன் சிறிதுசிறிதாக Bயைச் சேர்த்தால் ஒரு குறிப்பிட்ட செறிவை எட்டியதும், A யில் கரைந்த B ஒரு திண்மமாகவும், B யில் கரைந்த A ஒரு திண்மமாகவும் வெளிப்படும் இரு திண்ம நிலைமைகள், ஒரு திரவக் கலவை ஆகியவை சமநிலையில் இருக்கும் இந்நிலையில் அமைப்பின் கட்டின்மை

எண் F = C — P + 1 = 2 — 3 + 1 = 0 ஆகும். இந்நிலை நல்லுருகு நிலை அல்லது பெரிடெக்டிக் மாற்ற நிலையாக இருக்கலாம்.

நல்லுருகு நிலை கொண்ட அமைப்பு: லெட்-டின் அமைப்பு



லெட்டின் உருகுநிலை 327°C; டின்னின் உருகுநிலை 232°C; ஆகும். இவ்விரு உலோகங்களும் இரு திண்மக் கரைசல்களைத் தருகின்றன. மிகையளவு டின்னில் கலந்த லெட் α – வகைத் திண்மம் எனப்படும். மிகையளவு லெட்டில் கலந்த டின் β வகைத் திண்மம் எனப்படும். இவ்வமைப்பின் நிலைமை விளக்கப்படத்தில் AC, BC ஆகியவை திரவக்கோடுகளும், AD,BE ஆகியவை திண்மக்கோடுகளுமாகும். ADகோடு α வகைத் திண்ம நிலைமையையும், BE கோடு β வகைத் திண்ம நிலைமையையும் குறிக்கும். AC, BC ஆகிய இரு கோடுகளும் C என்ற புள்ளியில் இணைகின்றன. இது நல்லுருகு வெப்பநிலையையாகிய 83°C; வெப்பநிலையில், நல்லுருகு இயைபுடன் (66-%டின்) அமைப்பு உள்ள இல்மாறிப்புள்ளியாகும் இவ்வெப்பநிலைக்கும் கீழ் திரவ நிலைமை இருக்க இயலாது. DF, EG ஆகியவை, வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் α, β ஆகிய திண்மக் கரைசல்களின் இயையுகளைக் காட்டும் கோடுகளாகும்.

கலவைகளைக் குளிர்வித்தல்

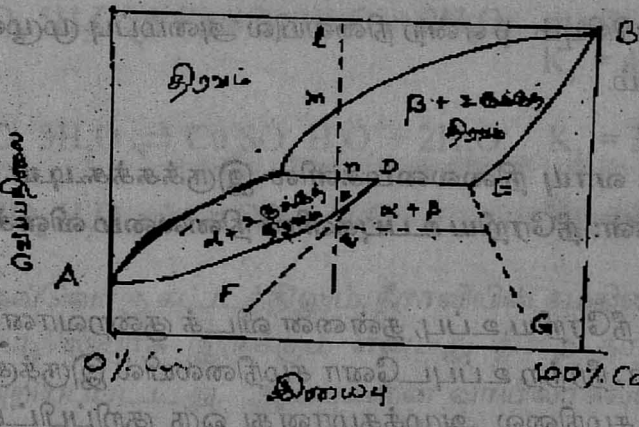
E என்ற இடத்தில் காட்டியுள்ள டின்னின் அளவை விடக் குறைந்த அளவில் டின் கலந்துள்ள உருக்குத் திரவத்தைக் குளிர்வித்தல் lmnp என்ற உடைகோடு மூலம் காட்டப்படுகிறது.

அப்போது β- திண்மக் கரைசல் மட்டும் கிடைக்கும். அது போன்றே D என்ற இடத்தில் காட்டியுள்ள லெட்டின் அளவை விடக்குறைந்த அளவில் லெட் கலந்துள்ள உருக்குத் திரவத்தைக் குளிர்வித்தால் α திண்மக் கரைசல் மட்டும் கிடைக்கும். D, E ஆகிய இரண்டிற்கு முட்பட்ட இடத்தில் அமைந்த திரவத்தைக் குளிர்வித்தல் l'm'n's' என்ற உடை கோடு மூலம் காட்டப்படுகிறது. m' n' இவற்றுக்குட்பட்ட பகுதியில் β திண்மமும் திரவமும் சமநிலையில் இருக்கும். n' நிலையை எட்டியதும் β திண்மத்துடன் நல்லுருகுக் கலவையும் கிடைக்கும் n', s' ஆகியவற்றுக்கிடையே α, β ஆகிய இரு திண்மங்களும் இருக்கும். நல்லுருகு வெப்பநிலை குறைவாக இருப்பதாலும், திண்மமாதல் மெதுவாக நடைபெறுவதாலும் பற்ற வைப்பதற்கு (Soldering) ஏற்ற உலோகக் கலவையாக Sn — pb விளங்குகிறது.

இடைநிலை வெப்பநிலையுடைய அமைப்புகள்

Hg-Cd அமைப்பு

மெர்க்குரியின் உருகுநிலை — 39c; Cd 320° வெப்ப நிலையில் உருகும். மெர்க்குரியுடன் காட்மியத்தைச் சேர்த்தால்,



AC வளைகோடு வழியாக மெர்க்குரியின் உறைநிலை உயரும். ஆனால், காட்மியத்துடன் மெர்க்குரியைச் சேர்த்தால் BC வளைகோடு வழியாக உருகுநிலை குறையும். AC என்பது α வகைத் திண்மத்துடன் சமநிலையில் இருக்கும் திரவக்கோடு. ADα வகையின் திண்மக்கோடு. BE என்ற கோட்டில் காட்டப்படும் β வகைத் திண்மக் கரைசலுடன் சமநிலையில் உள்ள திரவக் கரைசலை BC காட்டுகிறது. C(187°c) என்ற வெப்பநிலை இடைநிலை வெப்ப நிலை. இங்கு α , β ஆகிய இரு திண்மக் கரைசல்களும் திரவத்துடன் சமநிலையில் உள்ளதால் அமைப்பின் கட்டின்மை எண் பூஜ்யமாகும்.

C, D ஆகிய இரு நிலைகட்கும் இடைப்பட்ட பகுதியில், l என்ற இடத்தில் அமைந்த திரவத்தைக் குளிர்வித்தால், m என்ற இடத்தில் β வகைத் திண்மம் வெளிப்படும். n என்ற இடத்தில், பெரிடெக்டிக் மாற்றம் நடைபெறும்; β வகைத் திண்மம் α – வகைத் திண்மமாக உருமாறும். இவ்விடத்தில் வெப்பநிலை மாறாது இருக்கும்வரை இவ்வமைப்பின் கட்டின்மை எண் பூஜ்யமாகும். ஆனால் D என்ற இடத்தில் உள்ள மெர்க்குரியின் விழுக்காட்டை விட இங்கு சற்று அதிகமாக உள்ளதால், திரவம் சிறிது எஞ்சியிருக்கும். மேலும் குளிர்வித்தால் α வகைப் படிகங்கள் பிரியும். p என்ற நிலையில் அமைப்பு முழுமையாகத் திண்மமாகும்.

திண்மம் – வாயு நிலைமைகளில் இருக்கக்கூடிய இருகூறு அமைப்புகள்: நீரேறிய உப்புகளின் நிலைமை விளக்கப்படம்

ஒரு நீரேறிய உப்பு, தன்னை விடக் குறைவான நீருடைய உப்புடனோ, நீரற்ற உப்புடனோ சமநிலையில் இருக்கும்போது, நீராவியின் சமநிலை அழுத்தமானது ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் நீரேறிய உப்பின் ஆவியழுத்தம் என்றழைக்கப்படும். வெவ்வேறு இயைபுடைய இரு நீரேறிய படிகங்கள் ஒருங்கே

இருக்குமானால் அவற்றுடன் சமநிலையிலிருக்கும் நீராவி அவ்வெப்ப நிலையில் குறிப்பிட்ட மாறாத அழுத்தத்தைப் பெற்றிருக்க வேண்டும். அமைப்பிலுள்ள வாயு நிலைமை வெளியேற்றி நீக்கப்பட்டால், அமைப்பில் ஏற்படும் மாற்றம் முற்றுப் பெறும் வரை அழுத்தம் மாறாமலிருக்கும். பல நீரேறிய படிகங்களை உடைய உப்பில் நீர் நீக்கம் படிப்படியாக நடக்கும்.

ஓர் அமைப்பின் மேற்கூறிய தன்மைகளை, காப்பர் சல்பேட் - நீர் அமைப்பு எடுத்துக் காட்டுகிறது.

காப்பர் சல்பேட் – நீர் அமைப்பு

இவ்வமைப்பில் இருக்கும் திண்ம நிலைமைகள் நான்கு:

i) $CuSO_4\ 5H_2O$
ii) $CuSO_4\ 3H_2O$
iii) $CuSO_4\ H_2O$
iv) நீரற்ற $CuSO_4$

நீராவி மற்றொரு நிலைமையாகும்.

இவ்வமைப்பில் நீர் நீக்கம் கீழ்க்கண்டவாறு நடைபெறும்

i) $CuSO_4\ 5H_2O \rightleftharpoons CuSO_4\ 3H_2O + 2H_2O$ சமநிலை மாறிலி $K_1 = 45.4$ மி.மீ Hg

i) $CuSO_4\ 3H_2O \rightleftharpoons CuSO_4\ H_2O + 2H_2O$ $K_2 = 30.9$ மி.மீ Hg

iii) $CuSO_4\ H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 + H_2O$ $K_3 = 4.5$ மி.மீ Hg.

ஒவ்வொரு கட்டத்திலும், நீராவியின் சமநிலை அழுத்தம் P_{H_2O} மாறிலியாக இருக்கும் என்பது நிறை தாக்க விதியின் மூலம் அறியப்பட்டது. ஆய்வுகளின் வாயிலாகவும் இம்முடிவு உறுதி செய்யப்பட்டுள்ளது. ஒவ்வொரு சமநிலையிலும் இரு திண்மங்களும் நீராவியும் ஒருங்கமைந்துள்ளன. எனவே நிலைமை

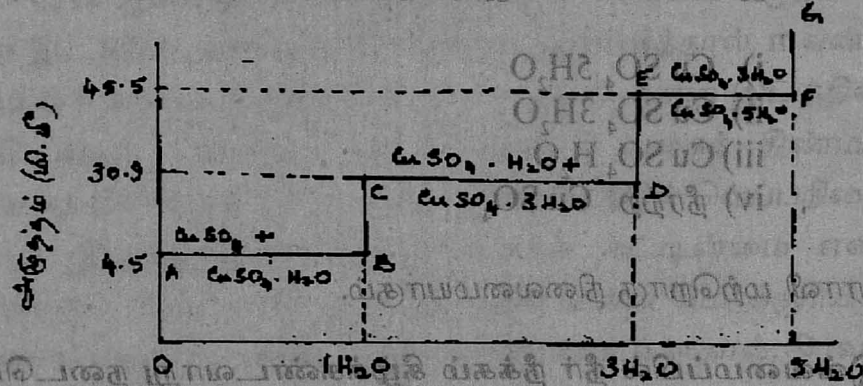
விதியின்படி, $F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$ மூன்று நிலைமைகளும் ஒருங்கிருக்கும் வரை வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகிய இரண்டும் மாறாதிருக்கும். இவ்வாறு நிறை தாக்க விதியின் மூலம் அறியப்பட்ட முடிவை நிலைமை விதியும் உறுதிப்படுத்துகிறது.

$CuSO_4 - H_2O$ அமைப்பின் செயல்முறை இரு வகைகளில் வெளிப்படுத்தப்படும்.

i) அழுத்தம் - இயைபு நிலைமை விளக்கப்படம்

ii) அழுத்தம் - வெப்பநிலை நிலைமை விளக்கப்படம்

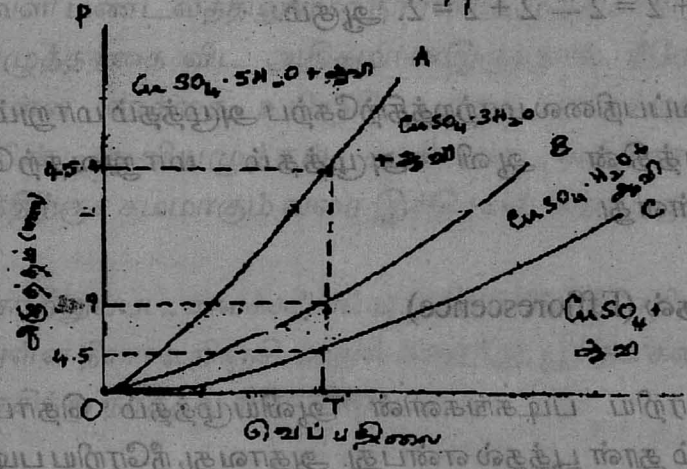
அழுத்தம் – இயைபு நிலைமை விளக்கப்படம்



50°c வெப்ப நிலையில் இயைபுக்கேற்ப ஆவியழுத்தம் மாறுவதை படம் காட்டுகிறது. வெப்பநிலை மாறிலியாக இருப்பதால், சுருக்கப்பட்ட நிலைமை விதியை இங்குப் பயன்படுத்த வேண்டும்.. $F = C - P + 1$ மிகவும் குறைந்த அழுத்தத்தில் நீரற்ற $CuSO_4$ இருப்பதை O என்ற புள்ளி காட்டுகிறது. அவ்வளவு குறைந்த அழுத்தத்தில் காப்பர் சல்பேட்டும் நீராவியும் வினைபுரிவதில்லை. அமைப்பினுள் நீராவியைப் புகுத்தியதும் நீராவியழுத்தம் 4.5 மி.மீ Hg ஆகும் வரை உப்பு நீரற்றதாகவே இருக்கிறது. A என்ற புள்ளியில் நீரை உறிஞ்ச ஆரம்பிக்கும். முதற்கட்டமாக, ஒற்றை நீர்ப்படிகம் தோன்றும். நீரற்ற $CuSO_4$ முழுவதும் ஒற்றை நீர்ப்படிகமாக மாறும் வரை அழுத்தம் மாறாது

இருக்கும். ஒவ்வொரு கட்டத்திலும் எய்தப்படும் சம நிலைகளும் அவற்றுக்கு நிலைமை விதியைப் பொருத்தி பார்த்தலும் பின்வருமாறு அமைகின்றன.

படத்திலுள்ள பகுதி	சமநிலை	நிலைமைவிதி $F = C-P+1$
OA	$CuSO_4$ (s) + H_2O (g)	$F = 2-2+1 = 1$
AB	$CuSO_4$ (s) + H_2O (g) $\rightleftharpoons$ $CuSO_4\ H_2O$ (s)	$F = 2-3+1 = 0$
BC	$CuSO_4 . H_2O$ (s) + H_2O (g)	$F = 2-2+1 = 1$
CD	$CuSO_4 . H_2O$ (s) + $2H_2O$ (g) $\rightleftharpoons$ $CuSO_4\ 3H_2O$ (s)	$F = 2-3+1 = 0$
DE	$CuSO_4 . 3H_2O$ (s) + H_2O (g)	$F = 2-2+1 = 1$
EF	$CuSO_4 . 3H_2O$ (s) + H_2O (g) $\rightleftharpoons$ $CuSO_4 . 5H_2O$ (s)	$F = 2-3+1 = 0$
FG	$CuSO_4 . 5H_2O$ (s) + H_2O (g)	$F = 2-2+1 = 1$



அழுத்தம் – வெப்பநிலை நிலைமை விளக்கப்படம்

காப்பர் சல்பேட் நீர்ப்படிகங்களுடன் சமநிலையில் இருக்கும் நீராவியின் அழுத்தத்தின் வெப்பநிலைச் சார்பை இப்படம் காட்டுகிறது. 4.5 மி.மீ, 30.9மிமீ, 45.5 மிமீ ஆகிய சமநிலை அழுத்தங்கள் இருக்கக் கூடிய 50°C வெப்பநிலையை T என்ற வெப்பநிலை குறிக்கிறது. வேறு வெப்பநிலைகளில், சமநிலை அழுத்தங்களும் வேறுபடும். OA என்ற வளைகோடு ஐநீர்ப்படிகத்தின் ஆவி அழுத்தக் கோடாகும். இங்கே ஐநீர்ப்படிகம், முந்நீர்ப்படிகம், நீராவி ஆகிய மூன்று நிலைமைகள் சமநிலையில் உள்ளன. நிலைமை விதிப்படி, $F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$. ஆகவே இது 'ஒருமாறி' அமைப்பாகும். இது போலவே, OB, OC ஆகிய வளைகோடுகள் முறையே முந்நீர்ப்படிகம், ஒற்றை நீர்ப் படிகம் ஆகியவற்றின் ஆவி அழுத்தக் கோடுகளாகும். இவ்விரு வளைகோடுகளிலும் கூட கட்டின்மை எண் ஒன்றேயாகும்.

பரப்புகள் POA, AOB, BOC, COQ ஆகியவை முறையே நீராவியுடன் ஒருங்கிணைந்து ஐநீர்ப்படிகம், முந்நீர்ப்படிகம், ஒற்றை நீர்ப்படிகம், நீரற்ற உப்பு ஆகியன சமநிலையில் இருப்பதைக் குறிக்கும். இவை ஒவ்வொன்றிலும் இரு நிலைமைகள் இருப்பதால், அமைப்புகளின் கட்டின்மை எண் $F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$. ஆகும்.

வெப்பநிலை மாற்றத்திற்கேற்ப அழுத்தம் மாறும் பாங்கு, தூயதிரவத்தின் ஆவி அழுத்தம் மாறுவதற்கொப்ப அமைந்துள்ளது.

தூள் பூத்தல் (Efflorescence)

நீரேறிய படிகங்களின் ஆவியழுத்தம் தொடர்பான செயலாகும் தூள் பூத்தல் என்பது. அதாவது, நீரேறிய படிகத்தின்

ஆவியழுத்தம், வளி மண்டலத்திலுள்ள நீராவியின் அழுத்தத்தை விட அதிகமாக இருந்தால், நீரேறிய படிகம் தொடர்ச்சியாக நீர் மூலக்கூறுகளை இழந்து நீரற்ற சேர்மமாகவோ, குறைவான படிக நீர் மூலக்கூறுகளை உடைய சேர்மமாகவோ மாறும். இவை படிக வடிவை இழந்த தூள் நிலையில் இருக்கும்.

காற்றுப்பட வைக்கப்பட்டிருக்கும் நீரேறிய உப்புகள் படிக நீரை இழந்து நீர் நீங்கிய சேர்மமாகவோ, குறைந்த படிகநீர் மூலக்கூறுகளை உடைய சேர்மமாகவோ, தாமாக மாறும் செயல் தூள் பூத்தல் எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டாக, 20°C வெப்பநிலையில் $Na_2CO_3 . 10H_2O$ — $Na_2CO_3 . H_2O$ அமைப்பின் பிரிகை அழுத்தம் 24 மி.மீ; வளி மண்டலத்திலுள்ள நீராவியழுத்தம் 14 மி.மீ. ஆகவே, $Na_2CO_3 . 10H_2O$ படிகம் தன்னிச்சையாக நீரை இழந்து $Na_2CO_3 . H_2O$ வாக மாறும்.

காற்றிலுள்ள நீர்ப்பதம் அதிகரித்தால், தூள் பூக்கும் வேகம் குறையும்.

கசிந்து நீர்த்தல் (Deliquescence)

வளி மண்டலத்திலுள்ள நீராவி அழுத்தமானது உப்பின் ஆவி அழுத்தத்தை விட அதிகமாக இருந்தால், நீரேறிய உப்பு காற்றிலுள்ள ஈரத்தை உறிஞ்சி, பூரிதக் கரைசலைத் தரும். கரைசலின் ஆவியழுத்தம் வளிமண்டலத்தின் நீராவி-யழுத்தத்திற்குச் சமமாகும் வரை இச்செயல் தொடரும்.

காற்றுப்பட வைக்கப்பட்டிருக்கும் சில நீரேறிய உப்புகள் காற்றிலுள்ள நீரை உறிஞ்சி, அதில் கரைந்து, பூரிதக் கரைசலாகும் செயல் கசிந்து நீர்த்தல் எனப்படும்.

கசிந்து நீர்க்கும் தன்மையுடைய உப்புகள் நீரில் கரைவனவாகவும், அவற்றின் பூரிதக் கரைசல் குறைந்த ஆவியழுத்தம் உடையனவாகவும் இருக்க வேண்டும். $CaCl_2.6H_2O$, KOH, NaOH, $MgCl_2.6H_2O$ ஆகியவை கசிந்து நீர்க்கும் தன்மையுடைய உப்புகளுக்கு எடுத்துக்காட்டுகளாகும்.

இவ்விரு செயல்களும், சேர்மத்தின் ஆவி அழுத்தத்திற்கும் வளி மண்டல நீராவி அழுத்தத்திற்கும் இடையிலுள்ள ஒப்புமைத் தொடர்பு சார்ந்த செயல்களாகும். ஆகவே, புறச் சூழ்நிலைகள் மாறுமானால் சேர்மங்களின் செயல்களும் மாறக் கூடும். அதாவது தூள் பூக்கும் தன்மை கொண்ட சேர்மம், வேறு சூழ்நிலைகளில் கசிந்து நீர்க்கும் சேர்மமாக மாறலாம்; அல்லது கசிந்து நீர்க்கும் சேர்மமாக உள்ளது, வேறு சூழ்நிலைகளில் தூள் பூக்கும் சேர்மமாக மாறலாம்.

வினாக்கள்

1. நிலைமை விதி என்பது யாது? அதில் பயன்படுத்தப்படும் குறியீட்டுச் சொற்களை விளக்குக.

2. நிலைமை விதியைப் பயன்படுத்தி நீர் அமைப்பை விளக்குக.

3. நிலைமை விதியைப் பயன்படுத்தி சல்பர் அமைப்பை விளக்குக.

4. மும்மைப் புள்ளி என்றால் என்ன என்பதைச் சான்றுடன் விளக்குக.

5. கார்பன் டையாக்சைடு அமைப்பை நிலைமை விளக்கப் படத்துடன் விவரிக்க. நீர் அமைப்பினின்றும் இது எவ்வாறு வேறுபடுகிறது?

6. சல்பரை எடுத்துக்காட்டாகப் பயன்படுத்தி, பல்வடிவுடைமையை விளக்குக.

7. இடைநிலை வெப்பநிலையை நிர்ணயிக்கும் முறைகளை விவரிக்க.

8. இரு கூறமைப்புகள் சுருக்கப்பட்ட அமைப்புகளாவது எங்ஙனம்?

9. பாட்டின்சன் முறையில் சில்வரைப் பிரித்தெடுப்பதற்கு லெட்-சில்வர் நிலைமை விளக்கப்படம் எவ்வாறு பயன்படுகிறது?

10. பொட்டாசியம் அயோடைடு - நீர் அமைப்பைப் பயன்படுத்தி, உறைநிலைக் கலவைகளின் பயன்பாட்டை விளக்கு.

11. உச்ச முழுதொத்த உருகுநிலை என்றால் என்ன? உச்ச முழுதொத்த உருகுநிலை கொண்ட ஏதேனுமோர் அமைப்பை நிலைமை விளக்கப் படத்துடன் விளக்குக.

12. $FeCl_3$ - நீர் அமைப்பை விவரிக்க

13. $NaCl-H_2O$ ஆகிய கூறுகளுக்கிடையே தோன்றும் $NaCl.2H_2O$ என்ற நீரேறிய உப்பு, தனது உருகுநிலைக்கு முன்பே சிதைவடைந்து NaCl ஆக மாறும் தன்மையை நிலைமை விளக்கப் படம் மூலம் ஆராய்க.

14. சோடியம் சல்பேட் - நீர் அமைப்பைப் படத்துடன் விளக்குக.

15. குறிப்பு வரைக. (i) மும்மைப் புள்ளி (ii) நல்லுருகு வெப்பநிலை (iii) மீக்குளிர் வெப்பநிலை

16. திண்மக் கரைசல்களைத் தரும் அமைப்புகள் எத்தனை வகைப்படும்? பின்னப் படிகமாக்கல் மூலம் கூறுகளைப் பிரிக்கக் கூடிய அமைப்பு ஒன்றின் நிலைமை விளக்கப் படத்தை விவரிக்க.

17. $CuSO_4$ - நீர் அமைப்பின் மூலம், நீரேறிய உப்புகளின் நிலைமை விளக்கப்படங்களை விளக்குக.

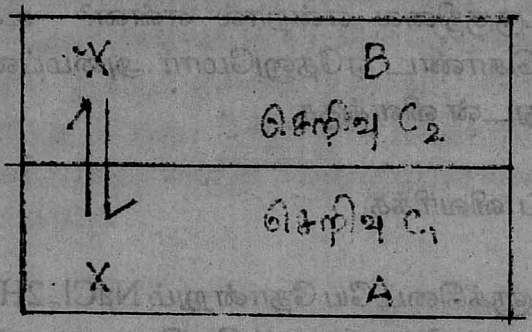
18. சிறு குறிப்பு வரைக: (i) தூள் பூத்தல் (ii) கசிந்து நீர்த்தல்.

திருமதி சுதா சௌந்தர் பாண்டியன்

15. பங்கீட்டு விதி
(The Distribution Law)

நெர்ன்ஸ்ட் பங்கீட்டு விதி

ஒன்றில் ஒன்று கலவாத A, B என்ற இரண்டு திரவங்களுடன், இரு திரவங்களிலும் கரையக் கூடிய X என்னும் திண்ம அல்லது திரவக் கரைபொருளைச் சேர்த்தால், அது நெர்ன்ஸ்ட் பங்கீட்டு விதியைப் பின் பற்றி இரு திரவங்களிலும் கரையும். 1891-ம் ஆண்டு நெர்ன்ஸ்ட் என்ற அறிவியல் அறிஞர் பங்கீட்டு விதியினைக் கண்டறிந்தார்.



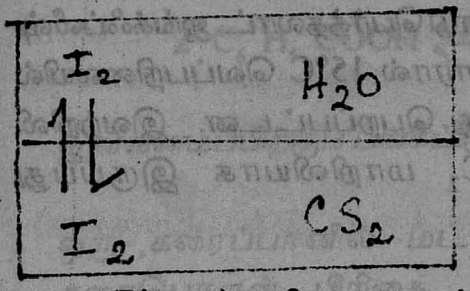
அது "பிற மூலக்கூறு வகைகளின் தலையீடில்லாத போது, முற்றிலும் கலவாத இரு திரவங்களிலும் கரையக் கூடிய ஒரு கரைபொருள், இரு திரவங்களிலும் ஒத்த மூலக்கூறு நிலையிலிருக்குமானால், ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில், மாறாத அடர்வு விகிதத்தில், தன்னை இரு திரவங்கட்கும் இடையே பங்கிட்டுக் கொள்ளும்". என விளக்கப்படும். கணிதச் சமன்பாடாக இதனை வெளிப்படுத்தினால்

$$\frac{\text{A என்ற கரைப்பானில் X-ன் செறிவு}}{\text{B என்ற கரைப்பானில் X-ன் செறிவு}} = \frac{C_1}{C_2} = \text{K- மாறிலி}$$

K என்ற மாறிலி நெர்ன்ஸ்ட் பங்கீட்டு குணகம் எனப்படும். திரவங்களின் கன அளவுகளை K யின் மதிப்பு சார்ந்திராது.

எடுத்துக்காட்டு

(1) கார்பன் டை சல்பைடும் நீரும் ஒன்றுடன் ஒன்று கலவாத திரவ இணையாகும். இரண்டிலும் கரையக் கூடிய அயோடினைக்



கரைபொருளாக இதனுள் சேர்த்தால், அயோடின் இரு திரவங்களிலும் கரையும். இரு அடுக்குகளாகப் பிரிந்திருக்கும் ஒவ்வொரு கரைசலிலிருந்தும் சிறிதளவைக் கூர்முக அளவைக் குழல் (Pipette) வழியாக அளந்தெடுத்து, தரம் பார்த்தல் மூலமாக அதிலிருக்கும் அயோடினின் செறிவு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. வெவ்வேறு ஆரம்ப அளவுகளைக் கொண்டு ஆய்வுகள் நிகழ்த்தப்பட்டு, தெரிபொருட் கூறுகள் பட்டியலிடப்படுகின்றன.

CS_2 அடுக்கில் I_2 செறிவு கி/10 மிலி C_1	H_2O அடுக்கில் I_2 செறிவு கி/10 மிலி C_2	$K = \frac{C_1}{C_2}$
1.74	0.0041	420
1.29	0.0032	400
1.66	0.0016	410
1.41	0.0010	410
1.076	0.00011	440

(2) ஒன்றுடன் ஒன்று கலவாத ஈதர் - நீர் திரவ இணையுடன் சக்சினிக் அமிலம் சேர்க்கப்படுகிறது. இரு அடுக்குகளிலும் உள்ள சக்சினிக் அமிலத்தின் செறிவுகள் தரம் பார்த்தல் மூலம் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன. தெரிபொருட் கூறுகளின் பட்டியல்

நீர் அடுக்கில் அமில--த்தின் செறிவு கி/10 மிலி C_1	ஈதர் அடுக்கில் அமில--த்தின் செறிவு கி/10 மிலி C_2	$K = \frac{C_1}{C_2}$
0.24	0.046	5.2
0.070	0.013	5.2
0.121	0.022	5.4

மேற்கண்ட முடிவுகள் 1872-ம் ஆண்டு பெர்த்தலாட், ஜங்க்ஃப்லீஷ் (Berthelot and Jungfleish) ஆகியோரால் 15°C வெப்பநிலையில் நிகழ்த்தப்பட்ட ஆய்வுகளிலிருந்து பெறப்பட்டன. இவற்றிலிருந்து செறிவு விகிதம் C_1/C_2 மாறிலியாக இருப்பது நிறுவப்படுகிறது.

வெப்பநிலை குணகம்

ஒரு பொருளின் கரைதிறன் வெப்பநிலைக் கேற்ப மாறும். ஆனால் வெவ்வேறு கரைப்பான்களில் அதன் கரைதிறன் மாற்றம் வெவ்வேறு அளவுகளில் இருக்கும். ஆகவே வெப்பநிலை மாறினால், பங்கீட்டு விகிதமும் மாறும்.

1°C வெப்பநிலை உயர்வுக்கேற்ப, பங்கீட்டு குணகத்தின் மதிப்பில் ஏற்படும் மாற்றம் வெப்பநிலை குணகம் எனப்படும். பெரும்பாலும் வெப்ப நிலை குணகத்தின் மதிப்பு மிகச் சிறிதாகவே உள்ளது. நீர் - ஈதர் கரைப்பான்களுக்கிடையே சக்சினிக் அமிலத்தின் பங்கீட்டிற்கான வெப்பநிலை குணகம் 0.055% டிகிரி$^{-1}$ நீர்-ஈதர் கரைப்பான்கட்கிடையே அசிட்டிக் அமிலத்தின் வெப்பநிலை குணகம் 0.0064% டிகிரி$^{-1}$

பங்கீட்டு விதி செல்லத்தக்கதாயிருப்பதற்கான நன்னிலைகள்

1. ஆய்வின் போது வெப்பநிலை மாறாதிருக்க வேண்டும்.

2. இரு திரவங்களிலும் கரைபொருள் ஒரே மாதிரியான மூலக்கூறு நிலையில் இருத்தல் வேண்டும்.

(i) எந்த ஒரு கரைப்பானிலும் கரைபொருள் இணக்கமடைந்திருக்கக் கூடாது. நீருக்கும் பென்சீனுக்கும் இடையே பென்சாயிக் அமிலம் பங்கிடப்படும் போது, பென்சீனில் மட்டும் அது இரட்டை மூலக்கூறுகளாக இணக்கடைகிறது.

பங்கீட்டு விதி

$$2\ C_6H_5COOH \rightleftharpoons (C_6H_5COOH)_2$$

இவ்வமைப்பிற்குப் பங்கீட்டு விதி பொருந்தாது.

ஒரு கரைப்பானில் மட்டுமோ அல்லது இரண்டிலுமோ கரைபொருள் பிரிகை அடையக் கூடாது. கரைப்பான் இணைகளுள் ஒன்று நீராக இருக்கையில், கரிம அமிலக் கரைபொருட்கள் அதில் அயனியாகின்றன.

$$R\ COOH \rightleftharpoons RCOO^- + H^+$$

இவ்வமைப்பிற்கும் பங்கீட்டு விதி பொருந்தாது.

3. கரைபொருள் இரு கரைப்பான்களுடன் வேதி வினையில் ஈடுபடக் கூடாது.

4. இரு கரைப்பான்களின் ஒன்றிலொன்று கலவாத் தன்மை கரைபொருளால் பாதிக்கப் படக்கூடாது.

(i) கரைபொருள் இரு திரவங்களின் ஒன்றிலொன்று கலக்குத் திறனை அதிகப்படுத்தினால், இரு அடுக்குகளிலும் அதனுடைய செறிவு கிட்டத்தட்ட சமமாகி, பங்கீட்டு குணகத்தின் மதிப்பு ஒன்று என்று ஆகி விடும். நீருக்கும் ஈதருக்குமிடையே கலக்குந் தன்மையை மெலோனிக் அமிலம் அதிகரிக்கும்.

(ii) திரவ இணைகளின் ஒன்றிலொன்று கலவாத் தன்மை கரை பொருளால் அதிகரித்தால், பங்கீட்டு குணகத்தின் மதிப்பு, திரவங்கள் தனியாக இருக்கையில், அவற்றில் கரைபொருளின் கரைதிறன்களின் விகிதத்திற்குச் சமமாக இருக்கும்.

(iii) கரை பொருளைச் சேர்ப்பதால், ஒரு திரவம் மற்றொன்றில் கலக்குந்த தன்மை அதிகரித்தும், இரண்டாவது திரவம் முதல்

திரவத்தில் கலக்குந்தன்மை குறைந்தும் காணப்படலாம். அவ்வாறாயின் ஒவ்வொரு முறை கரைபொருளைச் சேர்க்கும் போதும் பங்கீட்டு குணகத்தின் மதிப்பு மாறும்.

5. பங்கீட்டு விதி நீர்த்த கரைசல்களுக்கு மட்டுமே பொருந்தும்.

6. ஆய்வின் போது அழுத்தம் மாற்றப்படாதிருக்க வேண்டும்.

பங்கீட்டு விதிக்கான விளக்கம்

இரு கரைப்பான்களிலும் கரைபொருள் பங்கிடப்பட்ட பின், இயக்கச் சமநிலை எய்தப்படும். கரைப்பான் A யிலிருந்து B க்கு, Xமூலக்கூறுகள் இடம் பெயரும் வேகம் R_1. இது கரைப்பான் A யில் கரைபொருள் X - ன் செறிவு (C_1) க்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும். அதே போல், கரைப்பான் B யிலிருந்து A க்கு X மூலக்கூறுகள் இடம் பெயரும் வேகம் R_2, கரைப்பான் B யில் கரைபொருள் X - ன் செறிவு, C_2 விற்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும்.

$$R_1 \quad \alpha \quad C_1$$

அல்லது $R_1 = k_1 \times C_1$ k_1 - மாறிலி.

$$R_2 \quad \alpha \quad C_2$$

அல்லது $R_2 = k_2 \times C_2$ k_2 மாறிலி.

சமநிலையில், கரைப்பான்களுக்கிடையே இருபுறத்தும் இடம் பெயரும் கரைபொருளின் வேகம் சமமாக இருக்கும்.

அதாவது $R_1 = R_2$

அதாவது $k_1 C_1 = k_2 C_2$.

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{k_2}{k_1} = K \quad (K \text{ - மாறிலி})$$

இதுவே பங்கீட்டு விதியின் சமன்பாடாகும்.

வெப்ப இயக்க இயலின்படி பங்கீட்டு விதியை வருவித்தல்

A, B எனும் ஒன்றிலொன்று கலவாத திரவ இணைகளுள், இரண்டிலும் கரையக் கூடிய கரைபொருள் X சேர்க்கப்படுகிறது. A எனும் திரவத்தில் கரைந்துள்ள கரைபொருளின் வேதி ஆற்றல்

$$\mu_A = \mu^\circ_A + RT \ell n\, a_A .$$

μ°_A : $a_A = 1$ நிலையில் கரைபொருளின் வேதி ஆற்றல் (திட்ட வேதி ஆற்றல்) $a_A = A$ என்ற கரைப்பானில் X என்ற கரை பொருளின் செயற்படுதிறன். B எனும் திரவத்தில் கரைந்துள்ள கரைபொருளின் வேதி ஆற்றல்

$$\mu_B = \mu^\circ_B + RT \ell n\, a_B .$$

μ°_B : $a_B = 1$ நிலையில் கரைபொருளின் வேதி ஆற்றல் $a_B = B$ என்ற கரைப்பானில் X என்ற கரைபொருளின் செயற்படுதிறன்.

வெப்ப இயக்க இயலின் படி,

தொடுநிலையிலிருக்கும் இரு நிலைமைகளில் ஒரு பொருள் இருக்கக் கூடுமானால், சம நிலையில், இரு நிலைமைகளிலும் அதன் வேதி ஆற்றல்கள் சமமாக இருக்கும்.

அதாவது, $\mu_A = \mu_B$

எனவே $\mu^\circ_A + RT \ell n\, a_A = \mu^\circ_B + RT \ell n\, a_B .$

வெப்பநிலை மாறா நிலையில், திட்ட வேதி அழுத்தங்கள் மாறிலிகளாகும்.

அதன்படி $RT \ell n\, a_A - RT \ell n\, a_B = \mu^\circ_B - \mu^\circ_A$

$$RT \ln \frac{a_A}{a_B} = \mu^\circ_B - \mu^\circ_A$$

$$\ln \frac{a_A}{a_B} = \frac{\mu^\circ_B - \mu^\circ_A}{RT}$$

$$\frac{a_A}{a_B} = e^{\left(\frac{\mu^\circ_B - \mu^\circ_A}{RT}\right)}$$

அதாவது $\frac{a_A}{a_B}$ = மாறிலி

கரைசல்களிரண்டும் மிக நீர்த்த நிலையிலிருப்பின், அவை சீர்மைத் தன்மை பெற்றிருக்கும். எனவே ஹென்றி, விதியான செயற்படுதிறன், மோல் பின்னத்திற்கு நேர் விகிதத்திலிருக்கும் என்பதற்கிணங்க,

$$\frac{a_A}{a_B} = \frac{k_A x_A}{k_B x_B}$$

x_A, x_B = மோல் பின்னங்கள்; k_B, k_B = ஹென்றி விதி மாறிலிகள்.

எனவே வெப்பநிலை மாறா நிலையில்,

$$\frac{x_A}{x_B} = \text{மாறிலி.}$$

மேலும், கரைசல்கள் நீர்த்த நிலையில் இருப்பதால் மோல் பின்னங்களின் விகிதம், செறிவுகளின் பின்னத்திற்குச் சமமாகும்.

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{C_A}{C_B}$$

இவ்வாறாக, $\frac{C_A}{C_B}$ = மாறிலி

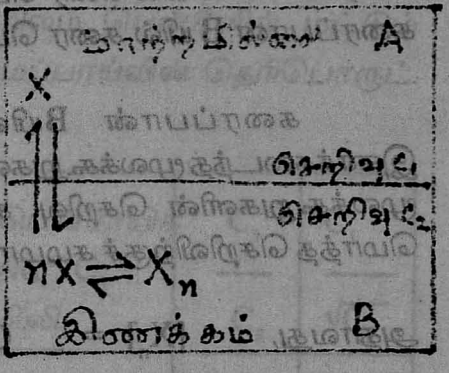
இதுவே பங்கீட்டு விதியாகும்.

பங்கீட்டு விதியின் விலக்குகள்

இரு கரைப்பான்களிலும் கரைபொருள் ஒரே மூலக்கூறு நிலையிலிருந்தால் மட்டுமே பங்கீட்டு விதி பின்பற்றப்படும். ஆனால் ஏதேனுமொரு கரைப்பானில் கரைபொருள் பிரிகை அல்லது இணக்கம் அடைந்திருந்தால், அதே அமைப்பில் பிரிகையோ இணக்கமோ அடையாது இயல்பான நிலையிலி ருக்கும் மூலக்கூறுகட்கு மட்டும் பங்கீட்டு விதி பொருந்தும்.

1) ஒரு கரைப்பானில் மட்டும் கரைபொருள் இணக்க மடைந்திருத்தல்

A என்ற கரைப்பானில் X மூலக்கூறுகள் இயல்பு நிலையில் உள்ளன. ஆனால் B என்ற கரைப்பானில், n மூலக்கூறுகள் இணக்கமடைந்து X_n என்னும் கூட்டொருமை மூலக்கூறுகளாக உள்ளன. இங்கு இரு சமநிலைகள் தோன்றுகின்றன.



(i) இரு கரைப்பான்களுக்குமிடையே இயல்பு நிலையிலிருக்கும் கரைபொருள் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே இயக்கச் சமநிலை

$$A \text{ யில் } X \rightleftharpoons B \text{ யில் } X$$

2. B என்ற கரைப்பானில் இணக்கமடைந்த மூலக்கூறுகளுக்கும் தனி மூலக்கூறுகளுக்குமிடையே நிலவும் சமநிலை

$$X_n \rightleftharpoons nX$$

அறிமுறை இயற்பு வேதியியல்

நிறை தாக்க விதிப்படி,

$$K = \frac{[X]^n}{[X_n]}$$

$$[X]^n = K \times [X_n]$$

$$[X] = \sqrt[n]{k \times [X_n]}$$

$$= \text{மாறிலி} \times \sqrt[n]{[X_n]}$$

கரைப்பான் A யில் கரை பொருளின் மொத்தச் செறிவு C_1

கரைப்பான் B யில் கரை பொருளின் மொத்தச் செறிவு C_2

கரைப்பான் Bயில் கரைபொருள் பெருமளவில் இணக்கடைந்த மூலக்கூறுகளாகவே இருப்பதால், கூட்டொருமை மூலக்கூறுகளின் செறிவு, கரைப்பான் Bயில் கரைபொருளின் மொத்த செறிவிற்குச் சமமாக இருக்குமெனலாம்.

அதாவது, $[X_n] = C_2$

எனவே $[X] = \text{மாறிலி} \times \sqrt[n]{C_2}$

ஆனால், முதலாம் சமநிலைக்குப் பங்கீட்டு விதி பொருந்துவதால்

$$\frac{\text{கரைப்பான் A யில் X}\text{ன் மொத்தச் செறிவு}}{\text{கரைப்பான் B யில் X}\text{ன் மொத்தச் செறிவு}} = \text{மாறிலி}$$

$$\frac{C_1}{\text{மாறிலி} \times \sqrt[n]{C_2}} = \text{மாறிலி}$$

அல்லது $\frac{C_1}{\sqrt[n]{C_2}} = \text{மாறிலி}$

இதுவே பங்கீட்டு விதியின் திருத்தப்பட்ட வடிவமாகும்.

எனவே, ஒரு கரைப்பானில் கரைபொருள் இணக்கமடைந்துள்ள அமைப்புகளில், $\frac{C_1}{C_2}$ ≠ மாறிலி

ஆனால் $\frac{C_1}{\sqrt[n]{C_2}}$ = மாறிலி

இதனை எடுத்துக்காட்ட, நீர் - பென்சீன் திரவ இணைகளுள் கரைபொருளான பென்சாயிக் அமிலம் பென்சீனில் மட்டும் இணக்கமடைந்திருக்கக்கூடிய அமைப்பாய்வின் தெரிபொருட் கூறுகள் பட்டியலிடப்பட்டுள்ளன.

நீரில் பென்சாயிக் அமிலச் செறிவு C_1 கிராம் / 10 மி.லி.	பென்சீனில் பென்சாயிக் அமிலச் செறிவு C_2 கிராம் / 10 மி.லி.	$\frac{C_1}{C_2}$	$\frac{C_1}{\sqrt{C_2}}$
0.0150	0.242	0.062	0.0305
0.0195	0.412	0.0473	0.0304
0.0289	0.97	0.0306	0.0293

இவ்வாறு பல ஆய்வுகளிலிருந்து பெறப்படும் C_1, C_2 ஆகிய செறிவுகளின் மதிப்பை $C_1 \setminus \sqrt[n]{C_2}$ என்ற சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்து, B-கரைப்பானில் இணக்கமடைந்துள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையை, அதாவது nன் மதிப்பைக் கணக்கிட்டறியலாம்.

(i) எய்து முயலுதல் முறை (Hit and trial method)

வெவ்வேறு ஆய்வுகளில் பெறப்பட்ட C_1 , C_2 மதிப்புக்கள் $\frac{C_1}{\sqrt[n]{C_2}} = K$ என்ற சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்யப்படுகின்றன.

n = 2, 3, 4. . . . என்று ஒவ்வொரு மதிப்பாகச் சமன்பாட்டில் பொருத்தி, K யின் மதிப்பு மாறிலியாகக் கிடைக்கிறதா எனக் கணக்கிட்டுப் பார்க்க வேண்டும். அவ்வாறு மாறாத K மதிப்பைத் தருகின்ற எண், இணக்கமடைந்துள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையைக் குறிக்கும்.

(ii) மடக்கை முறை (Logarithmic method)

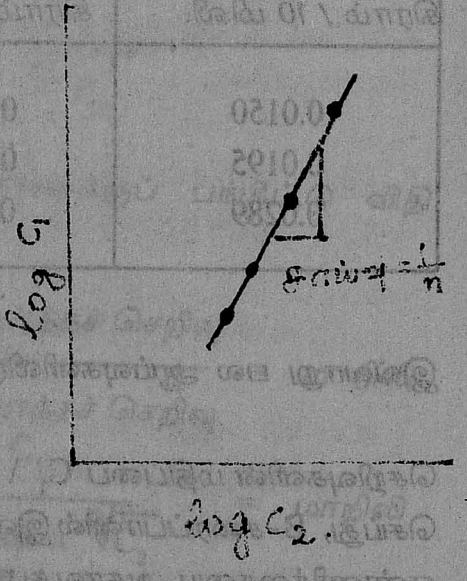
ஒரு கரைப்பானில் கரைபொருள் இணக்கமடைந்துள்ள அமைப்பிற்கு

$$\frac{C_1}{\sqrt[n]{C_2}} = K \text{ அல்லது } \frac{C_1}{(C_2)^{1/n}} = K \text{ அல்லது } C_1 = K \times (C_2)^{1/n}$$

மடக்கை எடுத்தால்,

$$\log C_1 = 1/n \log C_2 + \log K$$

$\log C_1$, $\log C_2$ ஆகியவற்றுக்கு இடையே வரைபடம் வரைந்தால் நேர்கோடு கிடைக்கும். அந்நேர்கோட்டின் சாய்வு அளவு $^1\backslash n$ மதிப்பைத் தரும். இதன்மூலம் n மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.



மேலும், C_1 , C_2 என்பவையும், C_1' , C_2' ஆகியவையும் இருவேறு மதிப்புகளின் இணைகள் எனில்,

$$\log C_1 = 1/n \log C_2 + \log K \ldots\ldots (i)$$
$$\log C_1' = 1/n \log C_2' + \log K \ldots\ldots (ii)$$

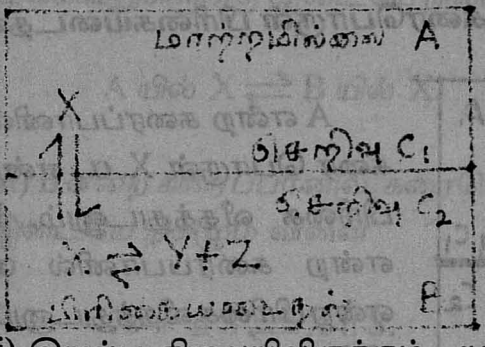
(i) - (ii),

$$\log C_1 - \log C_1' = 1/n [\log C_2 - \log C_2']$$

$$n = \frac{\log C_2 - \log C_2'}{\log C_1 - \log C_1'}$$

இவ்வாறு n கணக்கிடப்படும்.

2. ஒரு கரைப்பானில் மட்டும் கரைபொருள் பிரிகையடைதல்



A என்ற கரைப்பானில், கரை பொருள் X எந்த மாற்ற முமின்றிக் கரைகிறது. ஆனால் B என்ற கரைப்பானில் Y, Z ஆகப் பிரிகை அடைகிறது. இதனால் இருவிதச் சம நிலைகள் தோன்றும்.

i) இயல்பு நிலையிலிருக்கும் மூலக்கூறுகள் இரு கரைப்பான் களுக்குமிடையே ஏற்படுத்தும் இயங்கு சமநிலை

$$A \text{ யில் } X \rightleftharpoons B \text{ யில் } X$$

கரைப்பான் B யில், பிரிகை நிகழ்வதால்,

$$X \rightleftharpoons Y + Z$$
$$C_2 (1 - \alpha) \quad C_2\alpha \quad C_2\alpha$$

கரைப்பான் A யில் கரைபொருளின் மொத்தச் செறிவு = C_1
கரைப்பான் B யில் கரைபொருளின் மொத்தச் செறிவு = C_2

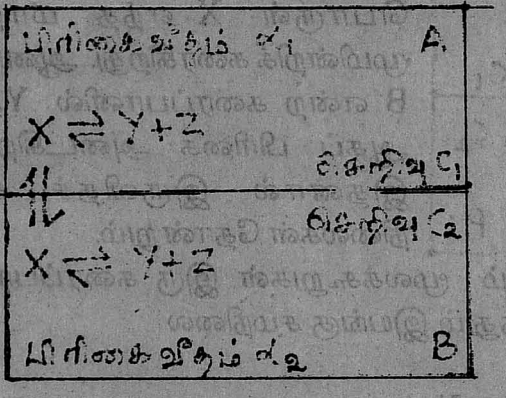
B யில் கரைபொருளின் பிரிகை வீதம் α அப்போது கரைப்பான் B யில் பிரிகையடையாத X- ன் செறிவு $C_2 (1 - \alpha)$ முதலாம் சமநிலைக்கு பங்கீட்டு விதி பொருந்தும்.

$$\frac{\text{கரைப்பான் A யில் Xன் செறிவு}}{\text{கரைப்பான் B யில் Xன் செறிவு}} = \frac{C_1}{C_2\ (1-\alpha)} = \text{மாறிலி}$$

வேறுவிதமாக, கரைப்பான் A யில், α என்ற பிரிகை வீதத்துடன் X பிரிகையடைந்து, கரைப்பான் B யில் இயல்பான நிலையிலிருந்தால்,

$$\frac{C_2\ (1-\alpha)}{C_2} = \text{மாறிலி}$$

3. இரு கரைப்பான்களிலும் கரைபொருள் பிரிகையடைதல்

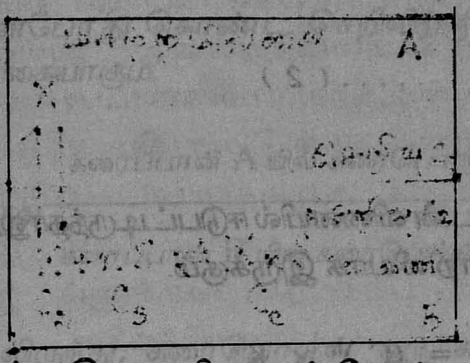


A என்ற கரைப்பானில், கரை பொருள் X, α_1 என்ற பிரிகை வீதத்துடனும், B என்ற கரைப்பானில் α_2 என்ற பிரிகை வீதத்துடனும், பிரிகை அடைந்துள்ளது. சமநிலை கிட்டிய பின், கரைப்பான் A யில் பிரிகை அடையாத X மூலக் கூறுகளின் செறிவு $C_1\ (1-\alpha_1)$; கரைப்பான் B யில் பிரிகை அடையாத மூலக்கூறுகளின் செறிவு $C_2\ (1-\alpha_2)$

பங்கீட்டு விதிப்படி,

$$\frac{C_1\ (1-\alpha_1)}{C_2\ (1-\alpha_2)} = K$$

4) கரைபொருள் ஒரு கரைப்பானுடன் வினையில் ஈடுபடுதல்



A என்ற கரைப்பானில் X மாற்றமின்றி கரைந்துள்ளது. அதில் அதன் மொத்தச் செறிவு C_1. B என்ற கரைப் பானில் அது கரைப்பான் மூலக்கூறுகளுடன் வினையில் ஈடுபடுகிறது. இங்கு இரு சமநிலைகள் தோன்றுகின்றன.

(i) இரு கரைப்பான்களிலும் இயல்பு நிலையிலிருக்கும் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே நிலவும் சமநிலை

$$A \text{ யில் } X \rightleftharpoons B \text{ யில் } X.$$

(ii) B என்ற கரைப்பானில், கரைபொருளுக்கும் கரைப்பானுக்கும் இடையே நிகழும் வினை

$$X + nS \rightleftharpoons XnS.$$

S என்பது கரைப்பான் மூலக்கூறுகளையும், XnS என்பது விளை பொருளான சேர்மத்தின் மூலக்கூறுகளையும் குறிக்கும்.

கரைப்பான் Aயிலுள்ள இயல்புநிலை மூலக்கூறுகளின் செறிவு - C_1
கரைப்பான் Bயிலுள்ள இயல்புநிலை மூலக்கூறுகளின் செறிவு - C_2.
வினையில் ஈடுபடும் கரைப்பான் மூலக்கூறுகளின் செறிவு - C_s.
விளைபொருளான சேர் மூலக்கூறுகளின் செறிவு - C_c.

முதலாம் சமநிலைக்குப் பங்கீட்டு விதி பொருந்தும். அதன்படி,

$$\frac{C_1}{C_2} = K \text{ - பங்கீட்டு குணகம் } \ldots\ldots (1)$$

இரண்டாம் சமநிலைக்கு நிறைதாக்க விதியைப் பயன்படுத்தினால் சமநிலை மாறிலி

$$K_1 = \frac{C_c}{C_2 \times (C_s)^n} \quad \ldots\ldots (2)$$

மிகவும் நீர்த்த கரைசலில், X உடன் வினையில் ஈடுபட்டிருந்தாலும், கரைப்பானின் செறிவு C_s மாறிலியாக இருக்கும்.

அவ்வாறாயின், $\frac{C_c}{C_2} = (C_s)^n \times K_1$

அதாவது, $\frac{C_c}{C_2} = K_2$ - மற்றொரு மாறிலி..... (3)

இருபுறம் '1' எண் சேர்த்தால்

$$\frac{C_c}{C_2} + 1 = K_2 + 1$$

$$\frac{C_c + C_2}{C_2} = K_2 + 1 \quad \ldots\ldots (4)$$

(1) ÷ (4)

$$\frac{C_1}{C_2} \times \frac{C_2}{C_2 + C_c} = \frac{K}{K_2 + 1}$$

அல்லது $\frac{C_1}{C_2 + C_c} = K_3$ ..... மாறிலி.

$C_2 + C_c$ என்பது கரைபொருள் மூலக்கூறுகள் இயல்பு நிலையில் உள்ள போது கொண்ட செறிவிற்கும், சேர்ம நிலையில் உள்ளபோது கொண்ட செறிவிற்கும் இடையேயுள்ள கூட்டுத் தொகையாகும்.

$$\text{அல்லது} \quad \frac{\text{கரைப்பான் A யில் கரைபொருளின் மொத்தச் செறிவு}}{\text{கரைப்பான் B யில் கரைபொருளின் மொத்தச் செறிவு}} = \text{மாறிலி}$$

இதிலிருந்து, கரைபொருள் ஒரு கரைப்பானுடன் வினையில் ஈடுபட்டுள்ள போதிலும், பங்கீட்டு விதி மீறப்படுவதில்லை என்றும், பங்கீட்டு குணகத்தின் மதிப்பு மட்டுமே மாறும் என்றும் அறியப்படுகின்றன.

பங்கீட்டு விதியின் பயன்பாடுகள்

1. ஒரு கரைப்பானில் கரைபொருளின் கரைதிறனைக் கணக்கிட இந்த விதி உதவும். தொடுநிலையிலுள்ள இரு கலவாத கரைப்பான்களுடன் சேர்க்கப்படும் கரைபொருளின் அளவு அதிகமாகி, கரைசல்கள் பூரிதமடைந்தால், கரைசல்களின் செறிவுகள், கரைபொருளின் கரைதிறன்களுக்குச் சமமாக இருக்கும். அத்தகைய செறிவுகளுக்கும் பங்கீட்டு விதி பொருந்துமெனில்,

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{S_1}{S_2} = K$$

பங்கீட்டு குணகத்தின் மதிப்பு, ஒரு கரைப்பானில் கரைபொருளின் கரைதிறன் ஆகியவை அறியப்பட்டால், மற்றொரு கரைப்பானில் கரைபொருளின் கரைதிறனைக் கணக்கிட இயலும்.

2. ஒரு கரைப்பானில் கரைந்துள்ள கரைபொருளின் மூலக்கூறு நிலையை அறிய உதவும். அக்கரைப்பானில் கரைபொருள் இயல்பு நிலையில் உள்ளதா, இணக்கமடைந்துள்ளதா அல்லது பிரிகையடைந்துள்ளதா என்பதை அறியலாம். கரைப்பானுடன் கலவாததும், அதே கரைபொருளை அதன் இயல்பு நிலையிலேயே தன்னுள் கரைத்துக் கொள்ளக் கூடியதுமான மற்றொரு கரைப்பானை உடன் சேர்த்தால், கரைபொருள் இரு கரைப்பான்களிலும் தன்னைப் பங்கிட்டுக் கொள்ளும். இரு கரைசல்களின் செறிவுகளையும் (C_1, C_2) நிர்ணயித்தபின்,

பங்கீட்டு விதியின் இயல்பு நிலைக்குரிய சமன்பாடு $C_1 / C_2 = K$

மூலக்கூறுகள் இணக்கமடைந்திருப்பதற்குரிய சமன்பாடு $C_1 / \sqrt[n]{C_2} = K$

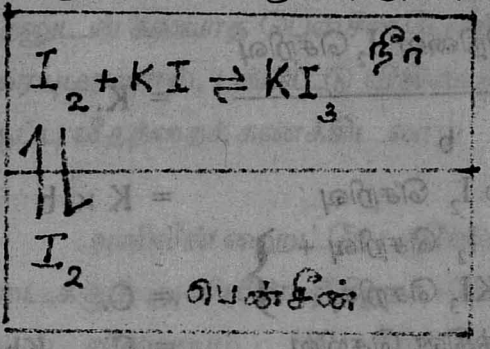
மூலக்கூறுகள் பிரிகை யடைந்திருப்பதற்குரிய சமன்பாடு $C_1 / C_2 (1 - \alpha) = K$

ஆகியவற்றில் C_1, C_2 மதிப்புகள் பதிலீடு செய்யப்படுகின்றன. எந்தச் சமன்பாட்டின் கணக்கீட்டில் K யின் மதிப்பு மாறிலியாகக் கிடைக்கிறதோ அந்தச் சமன்பாட்டிற்குரிய மூலக்கூறு நிலையில் கரைபொருள் இருக்கும்.

3. பங்கீட்டு விதியைப் பயன்படுத்தி சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிடலாம். இந்த ஆய்விற்காகப் பயன்படுத்தப் படும் மற்றொரு கரைப்பானில், மீள் வினையின் வினைபடு பொருள் அல்லது விளை பொருள் கரைய வேண்டும். இரு கரைப்பான்களுக் குமிடையே அப்பொருள் பங்கிடப்படுவதை அடிப்படையாகக் கொண்டு சமநிலை மாறிலி கணக்கிடப்படும். அயோடினுக்கும் பொட்டாசியம் அயோடைடிற்கும் இடையே நடைபெறும் வினைக்குரிய சமநிலை மாறிலி இவ்வாறு கணக்கிடப்படும். நீர்க் கரைசலில்

$$KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3.$$

I_2 கரையக்கூடிய மற்றொரு கரைப்பானான CS_2 அல்லது CCl_4 அல்லது பென்சீன் ஆய்விற்குத் தேர்ந்தெடுக்கப்படுகிறது.



முதலில் நீர், பென்சீன் ஆகிய இரு கரைப்பான்களுக்கிடையே அயோடின் பங்கிடப்படுகிறது. பங்கீட்டு விதியின் படி,

$$\frac{\text{நீரில் } I_2 \text{ செறிவு}}{\text{பென்சீனில் } I_2 \text{ செறிவு}} = K$$

K = பங்கீட்டு குணகம்.

பின் a எனும் செறிவுடைய KI கரைசலில் அயோடின் கரைக்கப்படுகிறது. இத்துடன் சிறிது பென்சீன் சேர்த்துக் குலுக்கப்படுகிறது. சமநிலை எய்தப்படும் போது இரு திரவ அடுக்குகள் உள்ளன. இரு அடுக்குகளிலிருந்தும் கரைசல்கள் பிரித்தெடுக்கப்பட்டு தயோசல்பேட்டிற்கெதிராகத் தரம் பார்க்கப்படுகின்றன. அதன்படி,

பென்சீன் அடுக்கிலுள் I_2 செறிவு = b.

நீர் கரைசலில் தனி நிலையிலும், KI_3 சேர்மத்தில் உள்ளடங்கியுமுள்ள I_2 செறிவு = C.

ஏற்கனவே நிர்ணயித்தப்படி, நீருக்கும் பென்சீனுக்கும் இடையே அயோடினின் பங்கீட்டு குணகம் = K.

அறிமுறை இயற்பு வேதியியல்

அதாவது, $\frac{\text{நீரில் } I_2 \text{ செறிவு}}{\text{பென்சீனில் } I_2 \text{ செறிவு}} = K.$

அதாவது, $\frac{\text{நீரில் தனிநிலை } I_2 \text{ செறிவு}}{b} = K.$

எனவே, நீரில் தனி நிலை I_2 செறிவு $= K \times b$

ஆனால், நீரில் தனிநிலை I_2 செறிவு + KI_3 செறிவு $= C.$

எனவே நீரில் KI_3 சேர்மத்தின் செறிவு $= C - Kb$

நீரில், வினையில் ஈடுபடாது எஞ்சிய

KI செறிவு $= a - (C - Kb)$

$= a - C + Kb$

$$I_2 + KI \rightleftharpoons KI_3$$

இவ்வினைக்குரிய சமநிலை மாறிலி

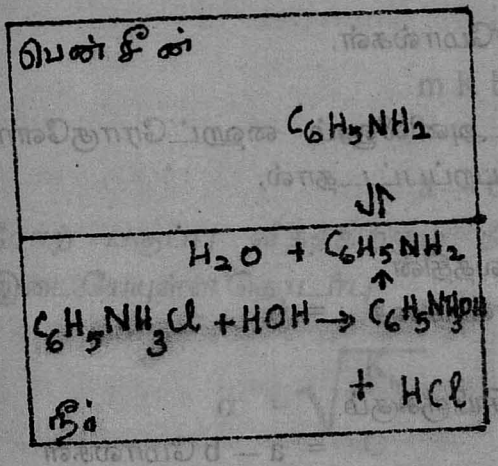
$$K_c = \frac{[KI_3]}{[I_2]\ [KI]}$$

$$= \frac{C - Kb}{Kb \times (a - C + Kb)}$$

இச்சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு கணக்கிடப்படுவதோடல்லாமல், அணைவுச் சேர்மத்தில் உள்ள அயனி I_3^- என்பதும் நிரூபிக்கப் படுகிறது.

4. உப்பின் நீராற் பகுப்பு வீதத்தைக் கணக்கிட இந்த விதி உதவும். ஓர் உப்பு நீராற் பகுக்கப்படும் போது கிடைக்கும் தனி அமிலம், தனி காரம் ஆகியவற்றுள் ஏதேனும் ஒன்று, நீரில் மட்டுமல்லாது, அதனுடன் கலவாத பென்சீன் போன்ற மற்றொரு கரைப்பானிலும் கரையுமானால், பங்கீட்டு விதியைப் பயன்படுத்தி, அதன் நீராற் பகுப்பு வீதத்தைக் கணக்கிடலாம்.

அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு உப்பை நீராற் பகுத்தால், கிடைக்கும் அனிலீன் நீரிலும் பென்சீனிலும் கரையும். அதன் உடன் விளையும் HCl நீரில் மட்டும் கரையும். ஆகவே தொடுநிலையில் பென்சீனும் நீரும் இருக்கையில், நீர் அடுக்கில் நீராற் பகுப்பு நிகழ்ந்து கிடைக்கும் அனிலீன் இரு அடுக்குகளிலும் பங்கிடப் படும். பென்சீன் அடுக்கில் கரைந்துள்ள அனிலீனின் அளவு தரம் பார்த்தல் மூலம் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. முன்னதாக, நீருக்கும் பென்சீனுக்கும் இடையே அனிலீனின் பங்கீட்டு குணகம் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.



$$\frac{\text{நீரில் அனிலீனின் செறிவு}}{\text{பென்சீனில் அனிலீனின் செறிவு}} = K \text{ (பங்கீட்டு குணகம்)}$$

V லிட்டர் நீரில் a மோல்கள் அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு கரைக்கப்பட்டுள்ளது. இத்துடன் q லிட்டர் பென்சீன் சேர்க்கப்படுகிறது. பென்சீனில் அனிலீனின் செறிவு m மோல்கள்/ லிட்டர் ஆகும்.

அறிமுறை இயற்பு வேதியியல்

அதாவது, $\frac{\text{நீரில் அனிலீனின் செறிவு}}{\text{பென்சீனில் அனிலீனின் செறிவு (m)}} = K$

எனவே, நீரில் அனிலீனின் செறிவு $= m \times K$

V லிட்டரில் அனிலீனின் மோல்கள் $= mKV.$

q லிட்டர் பென்சீனில் அனிலீனின் மோல் எண்ணிக்கை $= mq.$

அதாவது, நீராற் பகுப்பின் மூலம் விளைந்த மொத்த அனிலீன் = V லிட்டர் நீரில் உள்ள அனிலீனின் மோல் எண்ணிக்கை + q லிட்டர் பென்சீனில் உள்ள அனிலீனின் மோல் எண்ணிக்கை

$= mKV + mq = b$ மோல்கள்.

விளை பொருட்களான அனிலீனும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலமும், சம அளவில் பெறப்பட்டதால்,

ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் மோல் எண்ணிக்கை $= b.$

நீராற் பகுக்கப்படாது எஞ்சியிருக்கும் உப்பின் அளவு $= a - b$ மோல்கள்

நீர்க் கரைசலில் நீராற் பகுக்கப்படாத உப்பின் செறிவு $= \frac{a - b}{V}$ மோல்/லி.

நீர்க்கரைகலில் HCl அமிலத்தின் செறிவு $= b / V$ மோல்/லி

$$C_6H_5NH_2 . HCl + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3OH + HCl$$

$$\Vert$$

$$C_6H_5NH_2H_2O$$

இந்த நீராற் பகுப்பு வினைக்கு, நீராற் பகுப்பு மாறிலி

$$K_h = \frac{[\text{நீர்க்கரைசலிலுள்ள தனி அனிலீன்}]\ [\text{தனி HCl}]}{[\text{நீராற் பகுக்கப்படாத உப்பு}]}$$

செறிவுன் மதிப்புகளைப் பதிலீடு செய்தால்,

$$K_h = \frac{m \times K \times b/V}{\frac{a - b}{V}}$$

$$= \frac{m K b}{a - b}$$

நீராற் பகுப்பு வீதத்திற்கும் நீராற் பகுப்பு மாறிலிக்கும் இடையேயுள்ள தொடர்பு

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$$

C- என்பது உப்பின் ஆரம்பச் செறிவைக் குறிப்பதால்,

$$C = a / V \text{ மோல்/லி}$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_h \times V}{a}}$$

இதன் மூலம் நீராற் பகுப்பு வீதம் கணக்கிடப்படும்.

5. பிரித்தெடுக்கும் (extraction) முறைகளில் சிறந்த பலன்களைப்

பெற பங்கீட்டு விதி பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஆய்வுச் சாலைகளில், நீரில் கரைந்துள்ள கரைபொருட்களைப் பிரித்தெடுக்க, கரிமக் கரைப்பான்களான ஈதர் CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_6 ஆகியவை பயன்படுத்தப்படுகின்றன. தொழிற்சாலைகளில், விளை பொருட்களிலுள்ள மாசுகளை அகற்ற இவ்வாறு கரைப்பானைப் பயன்படுத்திப் பிரித்தெடுக்கும் முறை பின்பற்றப்படுகிறது. நீர்க் கரைசலுடன் கரிமக் கரைப்பானைச் சேர்த்துக் குலுக்கி வைத்தால், பெருமளவில் கரைபொருள் கரிமக் கரைப்பானில் கரைந்து விடும். பிரித்து எடுக்கும் பெய்குழல் (Funnel) மூலம் கரிமக் கரைப்பானைப் பிரித்துக் காய்ச்சி வடித்தால், தூய நிலையில் கரை பொருளைப் பெற முடியும். பிரித்தெடுத்தல் நல்ல பலன் தரும் பொருட்டு, இரு நிபந்தனைகள் நிறைவேற்றப் பட வேண்டும்.

(i) பிரித்தெடுக்கப் பயன்படுத்தும் கரிமக் கரைப்பானுக்கும் ஆதரவாக உள்ளபடி, நீருக்கும் கரிமக் கரைப்பானுக்குமிடையே கரைபொருளின் பங்கீட்டு குணகத்தின் மதிப்பு அதிகமாக இருக்க வேண்டும். நீரில் கரைபொருளின் கரைதிறனைக் குறைப்பதன் மூலம் பங்கீட்டு குணகத்தின் மதிப்பை அதிகரிக்க முடியும். நீரில் அயனியாகக் கூடிய அமிலங்களின் பிரிகையை, அதனுடன் ஒரு பொது அயனியை உடைய அமிலத்தைச் சேர்ப்பதன் மூலம் குறைக்கலாம். பிரிகையடையாத நிலையிலிருக்கும் கரை பொருளை எளிதாகவும், பெருமளவிலும் கரிமக் கரைப்பானால் பிரித்தெடுக்க முடியும். அவ்வாறே காரக் கரைபொருளின் பிரிகையை மற்றொரு கனிமக் காரத்தைச் சேர்த்துக் குறைப்பதன் மூலமும், கரிமக் கரைபொருட்களின் கரைதிறனைக் கனிம உப்புகளைச் சேர்த்துக் குறைப்பதன் மூலமும் பங்கீட்டு குணகத்தின் மதிப்பை அதிகரிக்கலாம்.

(ii) கொடுக்கப்பட்ட பிரித்தெடுக்கும் கரைப்பானை ஒரே தடவையில் மொத்தமாகப் பயன்படுத்தாமல், சிறிது சிறிதாகப்

பயன்படுத்தி, பன்முறை பிரித்தெடுத்தால், அதிகபட்சமான கரைபொருளைப் பிரித்தெடுக்க முடியும். இது கீழ்க்கண்டவாறு நிரூபிக்கப்படுகிறது.

v மிலி கரைசலின் கன அளவு.

x_0 கி - கரைசலிலுள்ள கரைபொருளின் அளவு.

n V மிலி - பிரித்தெடுக்கப் பயன்படுத்தப்படும் கரைப்பானின் கன அளவு

ஒரே தடவையில் கரைப்பானைப் பயன்படுத்திப் பிரித்தல்

nV மிலி கரைப்பானும் மொத்தமாகக் கரைசலுடன் சேர்க்கப்படுகிறது.

பிரித்தெடுக்கப்படாமல் கரைசலில் எஞ்சியிருக்கும் கரைபொருள் = x' கி

nV மிலி கரைப்பானில் கரைந்து பிரியும் கரைபொருள் = $x_0 - x'$ கி

பங்கீட்டு விதிப்படி,

$$\frac{\text{கரிமக் கரைப்பானில் கரைபொருளின் செறிவு}}{\text{நீர்க் கரைசலில் கரைபொருளின் செறிவு}} = \text{K பங்கீட்டு குணகம்}$$

அதாவது, $$K = \frac{x_0 - x' / nV}{x' / v}$$

இதிலிருந்து, $$x' = x_0 \left[\frac{v}{v + nKV} \right] \quad \ldots\ldots (1)$$

பன்முறைப் பிரித்தெடுத்தல்

ஒவ்வொரு முறையும் V மிலி கரைப்பானைப் பயன்படுத்தி n தடவைகள் பிரித்தெடுத்தல் நிகழ்த்தப்படுகிறது.

முதல் தடவை V மிலி கரைப்பானால் பிரித்தெடுக்கப்பட்ட பின், கரைசலில் மிஞ்சியிருக்கும் கரைபொருளின் அளவு = x_1 கி

எனவே நீர்க்கரைசலில் கரைபொருளின் செறிவு = x_1 / v

கரைப்பானில் பிரியும் கரைபொருளின் செறிவு = $\frac{x_0 - x_1}{V}$

பங்கீட்டு விதிப்படி, $K = \frac{\frac{x_0 - x_1}{V}}{x_1 / v}$

$$\therefore x_1 = x_0 \left[\frac{v}{v + KV} \right]$$

இரண்டாவது முறை V மிலி கரைப்பானால் பிரித்தெடுக்கப்பட்ட பின், கரைசலில் மீதமுள்ள கரைபொருளின் அளவு = x_2

நீர்க்கரைசலில் கரைபொருளின் செறிவு = x_2 / v

கரைப்பானில் பிரியும் கரைபொருளின் செறிவு = $\frac{x_1 - x_2}{V}$

பங்கீட்டு விதிப்படி, $K = \frac{\frac{x_1 - x_2}{V}}{\frac{x_2}{v}}$

$$x_2 = x_1 \left[\frac{v}{v + KV} \right]$$

ஏற்கெனவே பெறப்பட்ட x_1 ன் மதிப்பைப் பதிலீடு செய்தால்,

$$x_2 = x_0 \left[\frac{v}{v + KV} \right]^2$$

n முறைகள் பிரித்தெடுத்தபின், கரைசலில் மீதமுள்ள கரைபொருள்

$$x_n = x_o \left[\frac{v}{v + Kv} \right]^n \quad \ldots(2)$$

சமன்பாடு (1) ÷ (2)

$$= \left[\frac{v}{v + nKV} \right]$$

$$\frac{x'}{x_n} = \frac{x_o}{x_o \left[\frac{v}{v + KV} \right]^n}$$

$$= \frac{\left[\frac{1}{1 + nKV/v} \right]}{\left[\frac{1}{1 + KV/v} \right]^n}$$

$$= \frac{\left[1 + KV/v\right]^n}{\left[1 + nKV/v\right]}$$

இதனை விரிவு செய்து நோக்குங்கால், $\frac{x'}{x_n} \longrightarrow 1$

அல்லது, $x' > x_n$

அதாவது, ஒரு முறை பிரித்தெடுத்த பின் கரைசலில் எஞ்சி இருக்கும் கரைபொருளின் அளவு, பன்முறை பிரித்தெடுத்த பின் எஞ்சியிருக்கும் அளவை விட அதிகம். அல்லது, பன்முறை பிரித்தெடுப்பதால், கூடுதலளவு கரைபொருளைக் கரைசலில் இருந்து பிரிக்கலாம்.

6. பங்கீட்டு நிறங்காட்டிகளாகச் சில பொருட்களைப் பயன்படுத்த உதவும். அயோடின் நீரில் கரைவதைவிட 400 மடங்கு அதிகமாக CS_2 கரைப்பானில் கரையும். எனவே மிக நீர்த்த அயோடின் கரைசலைத் தரம் பார்த்தல் மூலம் அளவிடும்போது முடிவுப் புள்ளியைச் சரியாகக் கண்டுணர இயலாத நிலையில், அதனுடன் சில CS_2 துளிகள் சேர்க்கப் படுகின்றன. கரிம அடுக்கில் அடர் கரைசலாவதால், முடிவுப் புள்ளியில் நீலநிறம் மறைவதைத் தெளிவாகக் கண்டுணரலாம்.

7. பார்க் முறையில் லெட் சில்வரிலிருந்து, சில்வரைப் பிரிக்க, உருக்கிய ஸிங்க் சேர்க்கப்படும். உருகிய ஸிங்க்கில், உருகிய லெட்டில் கரைவதைவிட 500 மடங்கு அதிகமாக சில்வர் கரையும். உருகிய ஸிங்க்கும் உருகிய லெட்டும் ஒன்றிலொன்று கலவாத திரவ அடுக்குகளாக விளங்கும். மேல் அடுக்கான சில்வர் அடங்கிய உருகிய ஸிங்க்கைப் பிரித்தெடுத்து, காய்ச்சி வடித்தால் தூய Ag கிடைக்கும்.

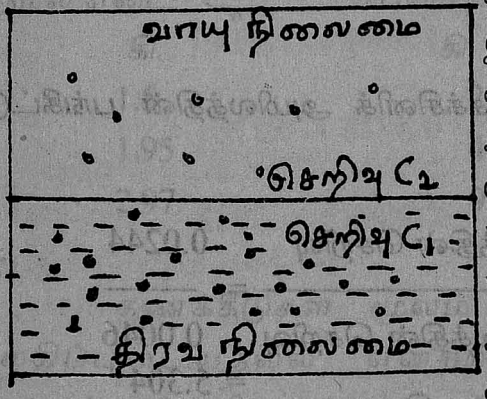
8. சிறு சிறு பகுதிகளாகக் கழுவு திரவத்தைப் பன்முறைப் பயன்படுத்தி வீழ்படிவுகளைக் கழுவினால் மாசுகள் நீங்கி எடையறி பகுப்பாய்வில் துல்லிய பலன்கள் கிடைக்கும்.

9. பங்கீட்டு நிறப் பகுப்பாய்வு : ஒரு அசையா நிலைமைக்கும் அசையும் நிலைமைக்குமிடையே கரைபொருள் பங்கிடப்படும் அடிப்படையில் ஆய்வு செய்யப்படுகிறது. நுண்துளைகளையுடைய திண்மம் அல்லது நுண்துளைகளில் ஈர்த்து நிற்கப்படும் திரவம் அசையா நிலைமையாகும். இவற்றுடன் கலவாத திரவம் அல்லது வாயு அசையும் நிலைமையாகும்.

10. ஹென்றி விதி - பங்கீட்டு விதியின் மறுவடிவம்: இரு வெவ்வேறு நிலைமைகட்கு இடையே ஒரு கரைபொருள் பங்கிடப்படுவதை விளக்குவது பங்கீட்டு விதி. ஹென்றி விதி, ஒரு திரவத்தில் வாயுவின் கரைதிறனை அழுத்தம் பாதிப்பது குறித்து விளக்குகிறது. ஹென்றி விதிப்படி, j எனும் வாயுவிற்கு,

$$x_j = {}^1/k_j \quad p_j$$

x_j கரைந்துள்ள வாயுவின் மோல் பின்னம்
p_j அதன் பகுதியழுத்தம்
k_j ஹென்றி மாறிலி



ஓரலகு கன அளவு கரைப்பானில் கரைந்துள்ள வாயுவின் எடை W. இது மோல் பின்னத்திற்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும். வாயுவின் சமநிலை அழுத்தத்திற்கும் (p) நேர் விகிதத்தில் இருக்கும். $W = Kp$. (K = விகித மாறிலி) W என்பது ஓரலகு கன அளவில் கரைந்துள்ள வாயுவின் எடையாதலால், அது கரைசலிலுள்ள வாயுவின் செறிவுக்கு (C_1) நேர்விகிதத்திலிருக்கும். $W \propto C_1$ . . . (1) வாயுவின் அழுத்தமோ, வாயு நிலைமையிலிருக்கும் வாயுவின் செறிவிற்கு நேர்விகிதத்திலிருக்கும் $p \propto C_2$ . . . (2)

அறிமுறை இயற்பு வேதியியல்

(1) ÷ (2)

$$W/P = \frac{C_1}{C_2}$$

ஆனால், பங்கீட்டு விதிப்படி, $\frac{C_1}{C_2}$ = மாறிலி

எனவே, W / p = மாறிலி (K)

அல்லது W = k × p = இது ஹென்றி விதியாகும்.

மாதிரிக் கணக்குகள்

1. சக்சினிக் அமிலம், நீர் - ஈதர் கலவையுடன் சேர்த்துக் குலுக்கப்படுகிறது. இரு திரவ அடுக்குகளிலும் சக்சினிக் அமிலத்தின் செறிவுகள் வருமாறு.

	(i)	(ii)	(iii)
நீர் அடுக்கின் செறிவு	0.0244	0.071	0. 121
ஈதர் அடுக்கின் செறிவு (10 செமீ^{3} கரைசலில்)	0.0046	0.013	0.022

நீருக்கும் ஈதருக்கும் நடுவே சக்சினிக் அமிலத்தின் பங்கீட்டு குணகம் யாது?

(i) $\frac{\text{நீரில் சக்சினிக் அமிலத்தின் செறிவு}}{\text{ஈதரில் சக்சினிக் அமிலத்தின் செறிவு}} = \frac{0.0244}{0.0046}$

$= 5.304$

(ii) $\frac{\text{நீரில் சக்சினிக் அமிலத்தின் செறிவு}}{\text{ஈதரில் சக்சினிக் அமிலத்தின் செறிவு}} = \frac{0.071}{0.013}$

$= 5.462$

(ii) $\frac{\text{நீரில் சக்சினிக் அமிலத்தின் செறிவு}}{\text{ஈதரில் சக்சினிக் அமிலத்தின் செறிவு}} = \frac{0.121}{0.022}$

$= 5.5$

சராசரி பங்கீட்டு குணகம் $= \frac{5.304 + 5.462 + 5.5}{3}$

$= 5.422$

2. நீருக்கும் பென்சீனுக்கும் இடையே பென்சாயிக் அமிலம் தன்னைப் பங்கிட்டுக் கொள்ளும்போது, குறிப்பிட்ட கன அளவும் நீரில் கரைந்துள்ள எடைகள் 1.5கி, 1.95கி, 2.97கி ஆகும். அதே அளவு பென்சீனில் கரைந்துள்ள பென்சாயிக் அமிலத்தின் எடைகள். 24.2கி, 41.2கி, 97.0கி ஆகும். இதன்மூலம் பென்சீனில் கரைந்துள்ள பென்சாயிக் அமிலத்தின் மூலக்கூறு நிலையைக் கண்டுபிடிக்கவும்.

i) முறை

நீரில் எடை கி.	C_W	பென்சீனில் எடை கி.	C_B	C_W / C_B	$C_W / \sqrt{C_B}$
1.5		24.2		0.06198	0.3049
1.95		41.2		0.04733	0.3036
2.97		97		0.03062	0.3016

கணக்கீடுகள் மூலம் C_W / C_B வீதம் மாறாத மதிப்புடையதல்ல என்றறியப்படுகிறது. எனவே இரு கரைப்பான்களிலும் அதுஇயல்பு நிலையில் இல்லை மாறாக, $C_W / \sqrt{C_B}$ வீதத்தின் மதிப்பு ஏறக்குறைய மாறிலியாக உள்ளது எனவே பென்சீனில் பென்சாயிக் அமிலம் இரட்டையாக இணக்கமடைந்துள்ளது. $[(C_6H_5COOH)_2]$ என்றறியப்படுகிறது.

ii) முறை

$$\frac{C_W}{\sqrt[n]{C_B}} = k$$

$$\log C_W = {}^1/n \log C_B + \log K.$$

இது நேர்க்கோட்டிற்குரிய சமன்பாடு. இதன் சாய்வு 1\n
$\log C_B = x_1$ $\log C_W = y$ என்றால்,

C_W	$\log C_w$	C_B	$\log C_B$
1.5	$y_1 = 0.761$	24.2	$x_1 = 1.3828$
1.95	$y_2 = 0.29$	41.2	$x_2 = 1.6149$
2.97	$y_3 = 0.4728$	97.0	$x_3 = 1.9868$

$$\frac{1}{n} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{0.29 - 0.1761}{1.6149 - 1.3838} = 0.49$$

$$= \frac{y_3 - y_2}{x_3 - x_2} = \frac{0.4728 - 0.29}{1.9868 - 1.6149} = 0.49$$

$$= \frac{y_3 - y_1}{x_3 - x_1} = \frac{0.4728 - 0.1761}{1.9868 - 1.3838} = 0.49$$

$$n = \frac{1}{0.49} = 2$$

எனவே பென்சீனில் பென்சாயிக் அமிலம் இரட்டையாக இணைக்கம் அடைந்துள்ளது.

3. A என்ற கரைப்பானிலும் (500 மிலி) நீரிலும் (500 மிலி) ஒரு கரிம அமிலம் பங்கிடப்பட்டுள்ளது. நீர் அடுக்கில் 6.0கி எடையும் மற்றொரு கரைப்பானில் 0.72கி எடையும் உள்ளன. இரு கரைப்பான்களுக்குமிடையே கரை பொருளின் பங்கீட்டு குணகம் 0.16 என்ற மதிப்புடையது. நீரில் மட்டும் பிரிகை அடைந்துள்ள கரிம அமிலத்தின் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடுக.

A என்ற கரைப்பானில்

அமிலத்தின் செறிவு $C_1 = \frac{0.72}{500} = 0.00144$ கி/மிலி.

நீரில் அமிலத்தின் செறிவு $C_2 = \frac{6}{500} = 0.0120$ கி/மிலி.

பங்கீட்டு குணகம் $K = \frac{C_1}{C_2 (1 - \alpha)}$

$$0.16 = \frac{0.00144}{0.012 (1 - \alpha)}$$

$\therefore \alpha = 0.25$

அல்லது 25%

4. 4 மிகி அயோடின் கரைந்துள்ள 50 செமீ^{3} நீர்க்கரைசல் 10 செமீ^{3} CCl_4 கரைப்பானுடன் குலுக்கி வைக்கப்படுகிறது. CCl_4 கரைப்பானில், அயோடின் நீரில் கரைவதை விட 85 மடங்கு அதிகமாகக் கரைகிறது. CCl_4 அடுக்கில் பிரிந்தது போக, நீரில் எஞ்சியுள்ள அயோடினின் எடையைக் கணக்கிடுக.

n முறைகள் பிரித்தெடுத்த பின் எஞ்சியுள்ள அயோடினின் எடை

$$x_n = x_0 \left[\frac{v}{v + KV} \right]^n$$

அயோடினின் ஆரம்ப அளவு $x_0 = 4$ மிகி

நீரின் கன அளவு $v = 50$ மிலி

CCl_4 கன அளவு $V = 10$ மிலி

பங்கீட்டு குணகம் $K = 85.$

பிரித்தெடுத்த முறைகள் $n = 1.$

$$\therefore\ x_n = 4\left[\frac{50}{50 + 85 \times 10}\right]$$

$$= \frac{200}{900}$$

$$= 0.222 \text{ மிகி}$$

5. 1 கி கரைபொருள் 100 மிலி நீரில் கரைந்துள்ளது. ஒவ்வொரு முறையும் 10 மிலி $CHCl_3$ என்ற அளவில் நான்கு முறைகள் $CHCl_3$ கரைப்பானுடன் பிரித்து எடுக்கப்படுகிறது. நான்கு முறைகள் பிரித்தெடுக்கப்பட்ட பின் எஞ்சியிருக்கும் கரைபொருளின் எடையையும், ஒரே தடவையாக 40 மிலி $CHCl_3$ உடன் பிரித்தெடுக்கப்பட்ட பின் எஞ்சியிருக்கும் கரைபொருளின் எடையையும் கணக்கிடுக. பங்கீட்டு குணகத்தின் மதிப்பு 10.

i) நான்கு முறை பிரித்தெடுத்தல்

$$x_n = x_0\left[\frac{v}{v + KV}\right]^n$$

$x_0 = 1$கி

$v = 100$ மிலி

$K = 10$

$V = 10$ மிலி

$n = 4$

$$x_n = 1 \times \left[\frac{100}{100 + 10 \times 10}\right]^4 = 1\left[\frac{100}{200}\right]^4 = \frac{1}{16}$$

$= 0.0625$ கி

40 மிலி கரைப்பானுடன் ஒரு முறை பிரித்தபின் எஞ்சியுள்ள கரைபொருள்

$$x_n = x_0 \left[\frac{V}{v + KV} \right]$$

$$= 1 \left[\frac{100}{100 + 10 \times 40} \right]$$

$$= \frac{100}{500} = 0.2 \text{ கி.}$$

வினாக்கள்

1. நெர்ன்ஸ்ட் பங்கீட்டு விதியைக் கூறி விளக்குக.

2. நெர்ன்ஸ்ட் விதியைப் பின்பற்றத் தேவையான நன்னிலைகள் யாவை?

3. இயல்பு பிறழ்ந்த மூலக்கூறு நிலைகள் உள்ளபோது, பங்கீட்டு விதி எவ்வாறு திருத்தப்படும்?

4. சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிட நெர்ன்ஸ்ட் பங்கீட்டு விதியை) எவ்வாறு பயன்படுத்தலாம்?

5. நெர்ன்ஸ்ட் விதியை வெப்ப இயக்க இயலிலிருந்து வருவி.

6. அனிலீன் ஹைடிரோகுளோரைடின் நீராற்பகுப்பு மாறிலியைக் கணக்கிட எவ்வாறு பங்கீட்டு விதி உதவுகிறது?

7. நெர்ன்ஸ்ட் விதியின் பயன்பாடுகளை ஆராய்க.

8. பங்கீட்டு நிறங்காட்டி என்றால் என்ன?

9. ஒரு முறை பிரித்தெடுத்தலை விடப் பன்முறை பிரித்தெடுத்தல் அதிகப் பயன் தரும் என்பதைப் பங்கீட்டு விதியைப் பயன்படுத்தி நீருபிக்க.

கணக்குகள்

1. நீருக்கும் குளோரோபார்முக்கும் இடையே ஃபீனாலைப் பங்கீடு செய்தால் இரு அடுக்குகளிலும் பெறப்பட்ட செறிவுகளின் பட்டியல் வருமாறு:

	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
நீர்க் கரைசலில் செறிவு C_1	0.094	0.163	0.254	0.436
$CHCl_3$ கரைசலில் செறிவு C_2	0.254	0.761	1.85	5.43

இந்த ஆய்வு முடிவுகளிலிருந்து குளோரோபார்ம் கரைசலில் ஃபீனால் இருக்கும் மூலக்கூறு நிலை பற்றி என்ன அறியப்படுகிறது?

(விடை : $C_1 / \sqrt{C_2} = 0.187$ ஃபீனால் $CHCl_3$ அடுக்கில் இரட்டிப்பாக உள்ளது)

2. $I_{2\,aq} \rightleftharpoons I_{2\,CCl4}$ சமநிலைக்குரிய மாறிலியின் மதிப்பு 85 ஆகும். 100 மிலி நீரில் 0.034 கி அயோடின் கரைக்கப்பட்ட நீர்க் கரைசலை 10 மிலி CCl_4 உடன் குலுக்கினால், நீரில் எஞ்சியிருக்கும் அயோடினின் அளவு என்ன?

(விடை - 3.58×10^{-3} கி)

3. ஒரு லிட்டர் நீர்க் கரைசலில் 5.0 கி X கரைக்கப்பட்டுள்ளது. இத்துடன் 50 செமீ^{3} ஈதரைக் குலுக்கினால், 0.84 கி X ஈதர் அடுக்கில் புகுகிறது. நீருக்கும் ஈதருக்கும் இடையே X- ன் பங்கீட்டு குணகத்தைக் கணக்கிடுக.

(விடை 4.04)

4. மேற்கூறப்பட்ட கணக்கில், இரண்டாம் முறையாக 50 செமீ^{3} ஈதரை நீர் அடுக்குடன் சேர்த்துக் குலுக்கினால், பிரித்தெடுக்கப்படாமல் எஞ்சியுள்ள கரைபொருளின் எடை யாது? ஒரே முறையில் 100 செமீ^{3} ஈதரைப் பயன்படுத்தினால் முன்கூறிய முறைக்கும் இதற்கும் வேறுபாடு யாது?

(விடை : இரு முறைக்குப் பின் = 3.461 கி.
ஒரு தடவைக்குப் பின் = 3.571 கி)

5. குளோரோபார்முக்கும் நீருக்கும் இடையே ஒரு கரை பொருளின் பங்கீட்டு குணகம் 5.1. 100 மிலி குளோரோபார்மை இரு சம அளவில் பங்கீட்டு, 100மிலி நீர்க் கரைசலிலிருந்து 1கி. கரைபொருளைப் பிரித்தெடுக்கப் பயன்படுத்தினால், எவ்வளவு கரைபொருளைப் பிரித்தெடுக்கலாம்?

(விடை : 0.9722 கி.)

திருமதி. சுதா செல்வந்திர பாண்டியன்

16. கரைசல்கள்
(Solutions)

ஒரு படித்தான கரைசல் என்பது இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட கூறுகள் உள்ளடங்கிய ஒரு நிலைமையாகும். இவற்றுள், அதிகமான அளவிலுள்ள கூறு கரைப்பான் என்றும், குறைவான அளவில் உள்ள கூறு கரைபொருள் என்றும் அழைக்கப்படும்.

கரைசலின் செறிவு

ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு கரைப்பானில் கரைந்துள்ள அல்லது கரைசலில் அடங்கியுள்ள கரைபொருளின் அளவு என்பது செறிவு எனப்படும். ஒரு கரைசலின் செறிவு பலவகையில் வெளிப்படுத்தப்படும்.

1) மோலாரிட்டி

ஒரு டெமீ^{3} கரைசலில் கரைந்துள்ள கரைபொருளின் மோல் எண்ணிக்கை மோலாரிட்டி எனப்படும். இது M என்று குறிப்பிடப்படும்

$$M = \frac{\text{மோல்களின் எண்ணிக்கை}}{\text{டெமீ}^3 \text{ அலகில் கன அளவு}}$$

A என்ற கரைபொருளின் மோல்களின் எண்ணிக்கை W_A/M_A (W_A என்பது Aயின் எடையையும், M_A என்பது அதன் மூலக்கூறெடையையும் குறிக்கும்).

2) நார்மாலிட்டி

ஒரு டெமீ^{3} கரைசலில் கரைந்துள்ள கரைபொருளின் கிராம் சமானங்கள் நார்மாலிட்டி எனப்படும். இது N என்று குறிப்பிடப்படும்.

$$N = \frac{W_A}{E_A} \times \frac{I}{V}$$

E_A-A யின் சமான எடை.

3) மோலாலிட்டி

ஒரு கிலோகிராம் எடையுள்ள கரைப்பானில் கரைந்துள்ள கரைபொருளின் மோல் எண்ணிக்கை மோலாலிட்டி எனப்படும். இது m என்று குறிப்பிடப்படும்.

W_B என்பது கரைப்பானின் எடையானால், (கிராம் அலகில்).

$$m = \frac{W_A}{M_A} \times \frac{1000}{W_B}$$

4) மோல் பின்னம்

கரைபொருளின் மோல் பின்னம் என்பது அதன் மோல்களின் எண்ணிக்கைக்கும், கரைபொருள் மற்றும் கரைப்பான் ஆகியவற்றின் மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கைக்கும் இடையே உள்ள விகிதமாகும். இது x என்று குறிப்பிடப்படும். A யில் B கரைந்துள்ள ஒரு கரைசலில், n_A மோல்கள் A யும், n_B மோல்கள் B யும் இருப்பின்,

A யின் மோல்பின்னம் $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$

$$\text{B யின் மோல் பின்னம் } x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

5) எடை விழுக்காடு

100 கிராம் கரைசலில் கரைந்துள்ள கரைபொருளின் எடை, கரைபொருளின் எடை விழுக்காடு எனப்படும்.

$$\text{எடை விழுக்காடு} = \frac{\text{கரைபொருளின் எடை}}{\text{கரைசலின் எடை}} \times 100\%$$

வாயு கரைந்துள்ள வாயுக்களின் கரைசல்கள்

இரு வாயுக்கள் ஒன்றுடனொன்று வினைபுரியாவிடில், அவற்றின் ஒருபடித்தான கலவையே கரைசலாகும். இக்கரைசலின் தனிப் பண்புகளாவன.

i) வாயுக்களின் இயக்கப் பண்புக் கொள்கையின் படி, சின்னஞ்சிறு வாயு மூலக்கூறுகள் தன்னிச்சையாக எவ்விடத்திலும் நகரக் கூடியவை ஆதலால், இரு வாயுக்களை ஒன்றுடன் ஒன்றாகக் கலக்கும்போது, அவை எளிதாக ஒரு படித்தான கலவையைத் தரும். வாயுக்களின் கலவையில் கூறுகள் எந்தவொரு அளவிலும் இருக்கலாம்.

ii) டால்டனின் பகுதி அழுத்த விதி: ஒரு வாயுக் கலவையின் மொத்த அழுத்தம், அதிலுள்ள கூறுகளின் பகுதி அழுத்தங்களின் கூட்டுத் தொகையாகும். $p_1, p_2, p_3 \ldots$ ஆகியவை வாயுக் கலவையில் உள்ள கூறுகளின் பகுதி அழுத்தங்கள் எனில், மொத்த அழுத்தம்

$$P = p_1 + p_2 + p_3$$

பகுதி அழுத்தங்களின் மதிப்பு குறைவாக இருக்கும் போது டால்டன் விதி மெய்ப்படும்.

வாயுச் சமன்பாடான $PV = nRT$ என்பதன் அடிப்படையில், n_A, n_B, n_C என்பவை A, B, C ஆகிய கூறுகளின் மோல் பின்னங்களாகவும், p_A, p_B, p_C ஆகியவை அவற்றின் பகுதி அழுத்தங்களாகவும் இருக்கும் போது,

$$p_A V = n_A RT \quad \text{(i)}$$
$$p_B V = n_B RT \quad \text{(ii)}$$
$$p_C V = n_C RT \quad \text{(iii)}$$

(i) + (ii) + (iii),

$$(p_A + p_B + p_C)V = (n_A + n_B + n_C)RT \quad \text{(iv)}$$

டால்டனின் விதிப்படி,

$$p_A + p_B + p_C = P$$

(i) ÷ (iv)

$$\frac{p_A}{P} = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C} = x_A$$ (A யின் மோல் பின்னம்)

(ii) ÷ (iv)

$$\frac{p_B}{P} = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C} = x_B$$ (B யின் மோல் பின்னம்)

(iii) ÷ (iv)

$$\frac{p_C}{P} = \frac{n_C}{n_A + n_B + n_C} = x_C \text{ (C யின் மோல் பின்னம்)}$$

மொத்தத்தில்,

$$\frac{\text{ஒரு கூறின் பகுதி அழுத்தம்}}{\text{மொத்த அழுத்தம்}} = \text{அக்கூறின் மோல் பின்னம்}$$

திரவத்தில் வாயுவின் கரைசல்

'சோடா' இத்தகைய கரைசலுக்கோர் எடுத்துக்காட்டாகும். அதில் கார்பன்டையாக்ஸைடு வாயு நீரில் கரைந்துள்ளது. திரவத்தில் வாயுவின் கரைதிறனைப் பாதிப்பன:-

i) வாயுவின் தன்மை
ii) கரைப்பானின் தன்மை
iii) வெப்பநிலை
iv) அழுத்தம்

i) வாயுவின் தன்மை

எளிதில் திரவமாக்கப்படக் கூடிய வாயுக்கள் அதிக அளவில் கரையுந்திறன் பெற்றுள்ளன. ஆகவே, H_2, O_2 ஆகிய வாயுக்களை விட CO_2 அதிக அளவில் நீரில் கரையும். மேலும், நீரில் கரைந்து அயனிகளைத் தரவல்ல வாயுக்களும் அதிக அளவில் கரையுந்திறன் பெற்றுள்ளன. இதனடிப்படையில் NH_3, SO_2, HCl ஆகியவை நன்கு கரையக் கூடிய வாயுக்கள்.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH^+_4 + OH^-$$
$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ {}^- + SO^{2-}_3$$
$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

ii) கரைப்பானின் தன்மை

வாயுவுடன் வினையில் ஈடுபடும் திரவங்களில் மட்டுமே வாயுக்கள் கரைகின்றன. அதனால்தான் நீரில் அயனியைத் தரும் வாயுக்களான NH_3, SO_3 HCl ஆகியவை, அவ்வாறு அவற்றுடன் அயனியைத் தராத பென்சீனில் கரைவதில்லை.

iii) வெப்பநிலை

அழுத்தம் மாறாத நிலையில், வெப்பநிலை உயர்ந்தால், திரவத்தில் வாயுக்களின் கரைதிறன் குறையும்.

iv) அழுத்தம்

திரவத்தில் வாயுக்களின் கரைதிறனை அழுத்தம் எவ்வாறு பாதிக்கும் என்பதை ஹென்றி விதி விளக்கும். அதன்படி, குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், குறிப்பிட்ட கன அளவு திரவத்தில் கரையும் வாயுவின் நிறை, கரைசலுடன் சமநிலையில் இருக்கும் வாயுவின் அழுத்தத்திற்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கும்.

வாயுக்களின் கரைதிறன்

திரவங்களில் கரையும் வாயுக்களின் கரைதிறன் உறிஞ்சுதல் குணகமாகவும் (absorption coefficient) கரைதிறன் குணகமாகவும் (solubility coefficient) குறிப்பிடப்படுகின்றன.

புன்சன் உறிஞ்சுதல் குணகம் α என்பது, ஆய்வு நிகழ்த்தப்படும் வெப்பநிலையில், வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் ஒரு வளி மண்டல அழுத்தமாயிருக்கையில், ஓரலகு கன அளவுள்ள

திரவத்தில் கரையும் வாயுவின் கனஅளவை, திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலைகட்குக் கணக்கிட்டால் கிடைக்கும் அளவாகும்.

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், p என்ற பகுதி அழுத்தம் கொண்டதும் திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையில் V_0 என்று கணக்கிடப்பட்ட கனஅளவுடையதுமான வாயு, V என்ற கனஅளவுள்ள திரவத்தில் கரைந்துள்ளதெனில், புன்சன் உறிஞ்சுதல் குணகம்

$$\alpha = \frac{V_0}{pV}$$

கரைதிறன் குணகம் என்பது, ஆய்வுக்குரிய வெப்ப மற்றும் அழுத்த நிலைகளில், ஓரலகு கன அளவுள்ள திரவத்தில் கரையும் வாயுவின் கன அளவாகும். இது β என்று குறிப்பிடப்படும்.

ஹென்றி விதி

1805-ம் ஆண்டு வில்லியம் ஹென்றி என்பவர் ஆக்கிய விதியின்படி, வெப்பநிலை மாறா நிலையில், ஓரலகு கனஅளவு கரைப்பானில் கரையும் வாயுவின் நிறை, கரைசலுடன் சமநிலையில் இருக்கும் வாயுவின் அழுத்தத்திற்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும்.

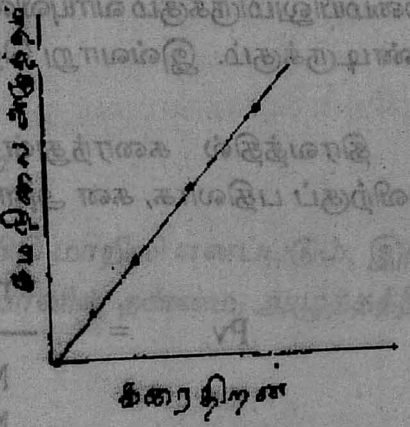
ஓரலகு கன அளவுள்ள கரைப்பானில் கரைந்துள்ள வாயுவின் நிறை m என்றால், கரைசலுடன் சமநிலையிலிருக்கும் வாயுவின் அழுத்தம் P யாக இருக்கும் போது,

$$m \alpha P$$

அல்லது $m = kP$

k என்பது விகித மாறிலியாகும். ஹென்றி விதி மெய்யானால், கரைதிறனுக்கும் சமநிலை அழுத்தத்திற்குமிடையே வரையப்படும் வரைபடம் ஒரு நேர்கோடாக இருக்கும்.

ஹென்றி விதியை வேறு விதமாகவும் குறிப்பிடலாம். ஓரலகு கன அளவுள்ள கரைப்பானில் கரையும் வாயுவின் நிறை m கரைசலின் செறிவு C_2 விற்கு நேர் விகிதத்திலும், வாயுவின் அழுத்தம் P வாயு நிலைமையில் அதன் செறிவு C_1ற்கு நேர் விகிதத்திலும் இருக்கும்.



அதாவது $P = C_1 RT$.

மேலும் $m = k' C_2$

எனவே, $m = kP$

அல்லது $K = \frac{m}{P}$

என்ற சமன்பாடு கீழ்க்கண்டவாறு எழுதப்படலாம்.

$$K = \frac{k' C_2}{C_1 RT}$$

வெப்பநிலை மாறாநிலையில்

$$\frac{C_2}{C_1} = K_1 \text{ (மாறிலி)}$$

$$\frac{\text{திரவ நிலைமையினுள் வாயுவின் செறிவு}}{\text{வாயு நிலைமையினுள் வாயுவின் செறிவு}} = K_1 \text{ (மாறிலி)}$$

மாறாத வெப்பநிலையில் திரவ நிலைமையிலும் வாயு நிலைமையிலுமிருக்கும் வாயுவின் செறிவுகள் மாறாத விகிதத்தைக் கொண்டிருக்கும். இவ்வாறு ஹென்றி விதியைக் கூறலாம்.

திரவத்தில் கரைந்துள்ள வாயுவின் நிறை அல்லது செறிவிற்குப் பதிலாக, கன அளவைக் கருத்தில் கொண்டால்,

$$Pv = \frac{m}{M} RT$$

அல்லது $$m = \frac{MPv}{RT}$$ (M- வாயுவின் மூலக்கூறு எடை)

$$\frac{M}{RT} = K \text{ (மாறிலி)}$$

$$\therefore \quad m = KPv.$$

ஆனால்,

$$k = \frac{m}{P}$$

$$\therefore \quad k = \frac{KPv}{P}$$

$$v = \frac{k}{K}$$ மாறிலி

இதன்படி, குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், கரைப்பானில் கரைந்துள்ள வாயுவின் கனஅளவு, அழுத்தத்தைச் சார்ந்திராது. இதுவும் ஹென்றி விதியின் மற்றொரு வடிவமாகும்.

ஓரலகு கன அளவுள்ள கரைப்பானில் கரைந்துள்ள வாயுவின் மோல் பின்னம் x_2 எனில், சமநிலை அழுத்தம் P யுடன் அதன் தொடர்பு

$x_2 \propto P$ ஆகும்.

அல்லது $x_2 = K'_H P$

அல்லது $P = K_H x_2$

விகித மாறிலியான K_H ஹென்றி விதி மாறிலி எனப்படும். இதன் மதிப்பு வாயுவின் தன்மை, கரைப்பானின் தன்மை, அழுத்தத்தின் அலகு ஆகியவற்றைச் சார்ந்தது.

ஹென்றி விதியின் வரையறைகள்

ஹென்றி விதி சீர்மை வாயுக்களுக்கு மட்டுமே பொருந்தும். இயல்பு வாயுக்களுக்கும் பொருந்த வேண்டுமானால்;

i) அழுத்தம் குறைவாக இருக்க வேண்டும்;

ii) வெப்பநிலை மிகக் குறைவாக இருக்கக் கூடாது;

iii) கரைந்துள்ள வாயு, கரைப்பானுடன் வினையில் ஈடுபடக் கூடாது;

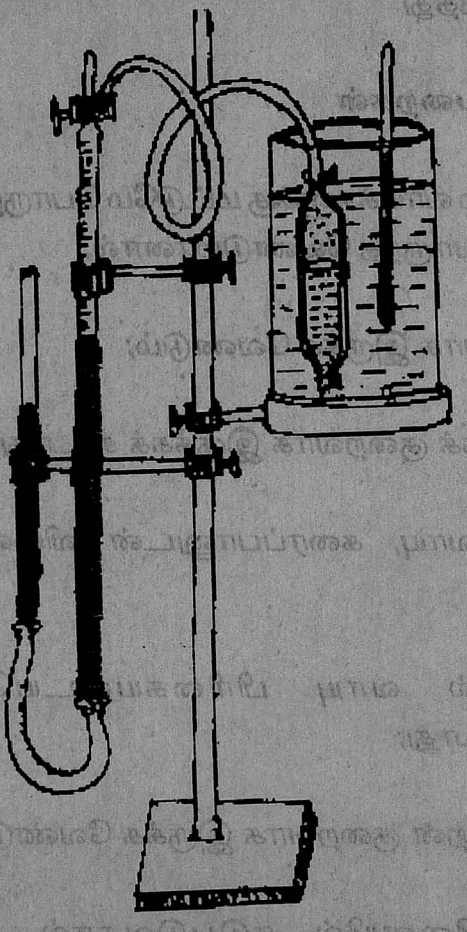
iv) கரைப்பானில் வாயு பிரிகையடையவோ, இணைக்கமடையவோ கூடாது;

v) வாயுவின் கரைதிறன் குறைவாக இருக்க வேண்டும்.

நீருடன், வேதிவினையில் ஈடுபடுவதால், நீர்க் கரைசலிலுள்ள HCl, NH_3 போன்ற வாயுக்களின் கரைதிறன் ஹென்றி விதியைப் பின்பற்றி அமையாது. அதே வாயுக்கள் பென்சீனில் கரையும் போது ஹென்றி விதி பின்பற்றப்படும்.

திரவத்தில் வாயுவின் கரைதிறனை நிர்ணயித்தல்

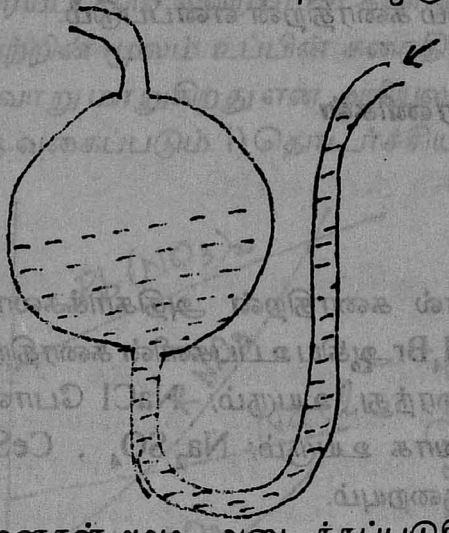
குறையளவு கரையும் வாயுக்களான N_2 , O_2 போன்றவற்றின் கரைதிறன் கீழ்க்கண்டவாறு நிர்ணயிக்கப்படும்.



இக்கருவியில் உலோகக் குழாய் மூலம் ஒரு பிப் பெட்டும், ஹெம்பெல் பியூரெட்டும் (Hempel's burette) இணைக்கப்பட்டுள்ளன. ஆய்வுக்குரிய திரவம் தூய நிலையில் பிப் பெட்டில் நிரப்பட்டுள்ளது. அளவுக் குழாயில் பாதரசம் நிரப்பப்பட்டுள்ளது. அளவுக் குழாய் வழியாக, உலோகக் குழாயில் தூய்மையான நிலையில் வாயு நிரப்பப்படுகிறது. பிப் பெட்டையும் அளவுக் குழாயையும் இணைத்து, பிப்பெட்டினுள் தெரிந்த கனஅளவு கொண்ட திரவத்துள் வாயு செலுத்தப்படுகிறது. கரைசல் பூரிதமடைந்ததும், பாதரச மட்டங்களைச் சமப்படுத்தி, வாயுவின் கனஅளவில் ஏற்பட்டுள்ள குறைவு கணக்கிடப்படுகிறது.

அது திட்டவெப்ப அழுத்த நிலைகட்கு மாற்றப்படுகிறது. தெரிந்த கனஅளவுள்ள திரவத்தில் கரைந்த வாயுவின் கனஅளவு திட்டவெப்ப அழுத்த நிலையில் உறிஞ்சுதல் குணகம் எனப்படும். இவ்வாறு கரைதிறன் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

HCl, NH_3 போன்று அதிக அளவில் கரையும் வாயுக்களின் கரைதிறன் கீழ்க்கண்டவாறு நிர்ணயிக்கப்படும். 30க.செ.மீ கொள்ளளவுள்ள ஒரு கண்ணாடிக் குமிழில் அடிப்



புறத்தே ஒரு வளைந்த உட்செலுத்து குழாயும், மேற் புறத்தே ஒரு வெளிப் போக்குக் குழாயும் பொருத்தப்பட்டுள்ளன. குமிழின் பாதி அளவிற்குத் திரவம் நிரப்பப்பட்டுள்ளது. அதனுள், பூரித மடையுமளவிற்கு வாயு செலுத்தப் படுகிறது. குழாய்களின் முனைகள் மூடி அடைக்கப்படுகிறது. கரைந்துள்ள வாயுவின் அமில அல்லது காரத்தன்மைக்கு ஏற்ப, காரம் அல்லது அமிலக் கரைசலில் குமிழ் அமிழ்த்தப்பட்டு உடைக்கப்படுகிறது. வாயுவுடன் வினையில் ஈடுபட்டது போக எஞ்சியுள்ள காரம் அல்லது அமிலத்தின் அளவு, தரம் பார்த்தல் மூலம் கண்டு பிடிக்கப்படுகிறது. இதன் மூலம் திரவத்தில் கரைந்த வாயுவின் எடை கணக்கிடப்படும். வாயு, திரவம் ஆகியவற்றின் அடர்த்தியை அறிந்து, அதிலிருந்து ஓரலகு கனஅளவுள்ள திரவத்தில் கரைந்த வாயுவின் கனஅளவு கணக்கிடப்படுகிறது.

திண்மங்கள் கரைந்துள்ள திரவக் கரைசல்கள்

வெப்பநிலை மாறாத நிலையில், ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு கரைப்பானில், கரைபொருளைச் சிறுகச் சிறுகச் சேர்த்துக்

கரைத்தால் ஒரு நிலையில், கரைபொருள் மேலும் கரைய முடியாத நிலை ஏற்படும். இவ்வாறு கரைய முடியாத உப்புடன் உள்ள கரைசல் பூரிதக் கரைசல் எனப்படும்.

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் 100கி கரைப்பானில் கரைந்து பூரிதக் கரைசலைத் தரும் கரைபொருளின் எடையளவு அதன் கரைதிறன் எனப்படும். குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு லிட்டர் கரைசலில் கரைந்துள்ள கரைபொருளின் மோல் எண்ணிக்கை (மோலாரிட்டி) யும் கரைதிறன் எனப்படும்.

கரைதிறனைப் பாதிக்கும் காரணிகள்

i) வெப்பநிலை

வெப்பநிலை உயர்வதால் கரைதிறன் அதிகரிக்கலாம்; அல்லது குறையலாம். KNO_3, NH_4Br ஆகிய உப்புகளின் கரைதிறன் வெப்பநிலை உயர்வுடன் விரைந்து உயரும்; NaCl போன்ற உப்புகளின் கரைதிறன் மெதுவாக உயரும்; Na_2SO_4 , $CeSO_4$ ஆகிய உப்புகளின் கரைதிறன் குறையும்.

லீசாட்லியர் தத்துவமும் கரைதிறன் மீது வெப்பநிலையின் பாதிப்பும்:

நீரில் ஒரு கரைபொருள் கரையும் செயல், பெரும்பாலும் வெப்பம் உறிஞ்சும் செயலாகும். ஆகவே ஒரு கரைபொருள் கரைவதற்குத் தேவையான ஆற்றலை அமைப்பின் உள்ளாற்றிலிருந்து பெறும் இதனால் அமைப்பு குளிர்ந்துவிடும்.

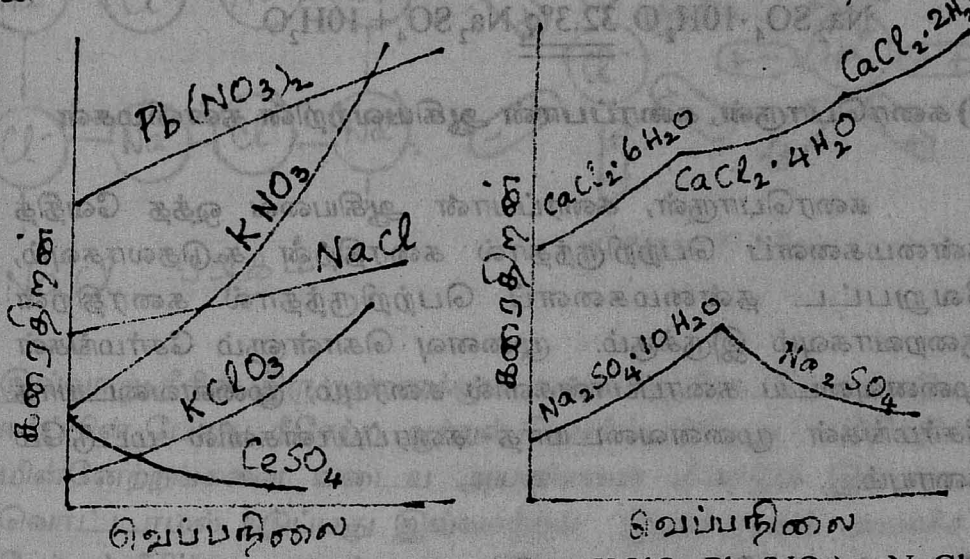
கரைபொருள் + கரைப்பான் $\rightleftharpoons$ கரைசல் $\Delta H = +Ve$

லீசாட்லியர் தத்துவத்தின் படி, வெப்பநிலையை அதிகரித்தால், எத்திசையில் ΔH மதிப்பு $+Ve$ ஆக இருக்கும்படி நிகழுமோ, அத்திசையில் செயல் நிகழும். அதாவது, கரைதிறன் அதிகரிக்கும்.

Na_2SO_4 , $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, CaO, $CeSO_4$ ஆகிய சில கரைபொருட்கள் நீரில் கரையும் போது வெப்பம் உமிழப்படும். லீ-சாட்லியர் தத்துவப்படி, வெப்பநிலையை உயர்த்தினால், கரைதிறன் குறைந்து மீள்வினை நிகழும்.

கரைதிறன் வளைகோடுகள்

கரைதிறனுக்கும் வெப்பநிலைக்கும் இடையே வரையப்படும் வரைபடம் கரைதிறன் வளைகோடு எனப்படும். இவற்றின் மூலம் உப்பின் கரைதிறன் வெப்பநிலை மாற்றத்தால் எவ்வாறு மாறுகிறது என அறியலாம். கரைதிறன் வளைகோடுகள் இரு வகைப்படும். i) தொடர்ச்சியான வளைகோடுகள் ;



ii) தொடர்ச்சியற்ற வளைகோடுகள் . $KClO_3$, $Pb(NO_3)_2$, NaCl, கால்சியம் அசிட்டேட் போன்ற உப்புகளின் வளைகோடுகள் தடங்கலின்றி மேல்நோக்கியோ கீழ்நோக்கியோ வளைந்திருக்கும். மேல் நோக்கிச் செல்லும் வளைகோடுகள் வெப்பநிலை உயர்வுடன் கரைதிறன் உயர்வதையும், கீழ்நோக்கிச் செல்லும் வளைகோடுகள் வெப்பநிலை உயர்வுடன் கரைதிறன் குறைவதையும் காட்டுகின்றன.

Na_2SO_4 , $CaCl_2$ போன்ற பொருட்களின் கரைதிறன் வளைகோடுகள் தொடர்ச்சியின்றி, திசை மாற்றம் அடைகின்றன. வளைகோட்டின் போக்கில் ஏற்படும் தடங்கல், புதிய திண்ம

நிலைமை தோன்றுவதைத் தெரிவிக்கின்றன. திசை மாற்றத்திற்குப் பின் தொடரும் வளைகோடு புதிய திண்மத்தின் கரைதிறன் மாற்றத்தைக் குறிக்கும். சோடியம் சல்பேட் பதின் நீர்ப்படிகத்தின் கரைதிறன், ஆரம்பத்தில், வெப்பநிலை அதிகரிக்கும் போது அதிகரிக்கும். 32.3° c வெப்பநிலையை அடைந்ததும், மேலும் வெப்பநிலை அதிகரித்தால், கரைதிறன் குறைய ஆரம்பிக்கும். வளைகோட்டின் இரண்டாம் பகுதி நீரற்ற Na_2SO_4 உப்பின் கரைதிறன் வளைகோடாகும். ஆகவே 32.3° c வெப்பநிலையில் பதின் நீர்ப்படிகம் நீரற்ற உப்பாக மாறுகிறது என்று அறியப்படுகிறது. இம்மாற்றம் நிகழும் வெப்பநிலையானது இடைநிலை வெப்பநிலை எனப்படும்.

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O \xrightarrow{32.3^{\circ}c} Na_2SO_4 + 10H_2O$$

ii) கரைபொருள், கரைப்பான் ஆகியவற்றின் தன்மைகள்

கரைபொருள், கரைப்பான் ஆகியவை ஒத்த வேதித் தன்மைகளைப் பெற்றிருந்தால் கரைதிறன் கூடுதலாகவும், வேறுபட்ட தன்மைகளைப் பெற்றிருந்தால் கரைதிறன் குறைவாகவும் இருக்கும். முனைவு கொள்ளும் சேர்மங்கள் முனைவுடைய கரைப்பான்களில் கரையும்; முனைவடையாத சேர்மங்கள் முனைவடையாத கரைப்பான்களில் மட்டுமே கரையும்.

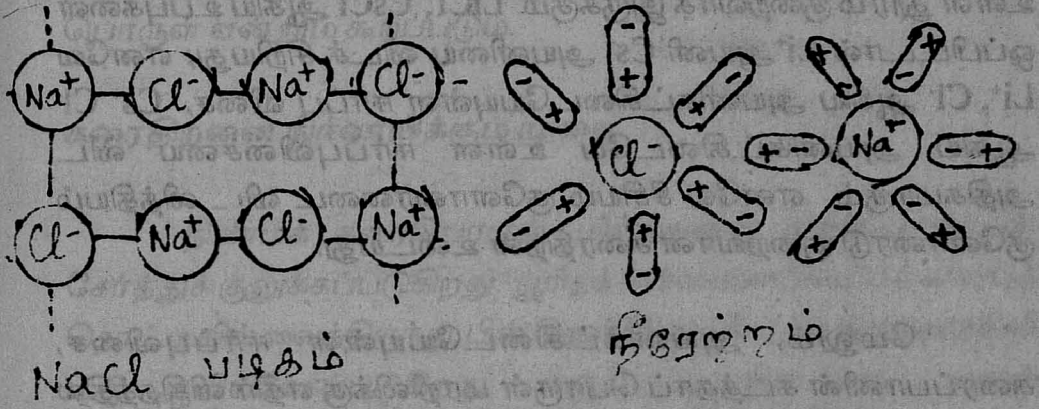
திண்மக் கரைபொருட்கள் இருவகைப்படும்

i) அயனித் திண்மங்கள்
ii) மூலக்கூறுத் திண்மங்கள்

i) அயனித் திண்மங்களின் கரைதிறன்

அயனிச் சேர்மங்களில், அருகருகே அமைந்துள்ள நேர்மின் அயனிகளுக்கும் எதிர் மின் அயனிகளுக்கும் இடையே நிலவும் ஈர்ப்பு விசைகளின் விளைவால் ஏற்படும் படிகக் கூடு

ஆற்றல் (lattice energy), சேர்மத்தின் கரையும் நாட்டத்தை எதிர்க்கும். ஆகவே படிகக் கூடாற்றல் அதிகமானால், சேர்மத்தின் கரைதிறன் மிகவும் குறைவாக இருக்கும். அயனிச் சேர்மம் கரைவதற்கு, அயனிகளுக்கிடையே உள்ள ஈர்ப்பு விசையை மீறச் செய்யக் கூடிய ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது. நீர் என்ற கரைப்பானில் அயனிச் சேர்மத்தைச் சேர்த்தால், நீருக்கும் அயனிகளுக்கு மிடையே ஏற்படும் வினைகள் அத்தகைய ஆற்றலை அளிக்கின்றன. நீரின் நேர்மின் முனை சேர்மத்தின் எதிர்மின்முனையுடனும், நீரின் எதிர்மின்முனை சேர்மத்தின் நேர்மின் முனையுடனும் ஈர்ப்பில் ஈடுபடுகிறது. இச்செயல் நீரேற்றம் எனப்படுகிறது.



இவ்வாறு நீரின் இரு முனைக்கும் அயனிக்குமிடையே ஏற்படும் ஈர்ப்பின் போது, நீரேற்ற ஆற்றல் வெளிப்படுகிறது. எதிரெதிர் மின்னேற்றங்களை உடைய அயனிகளை மீண்டும் இணைய வொட்டாமல் தடுப்பது இவ்வாற்றல். இதன் மூலம் அயனிச் சேர்மம் நீரில் கரைவதற்கு உதவுகிறது.

எதிரெதிர் அயனிகளுக்கிடையே உள்ள ஈர்ப்பு விசை

$$F = \frac{qq'}{r^2 D}$$

q_1 q' ஆகியவை மின்னேற்றங்கள், r- அயனிகட்கிடையே உள்ளதூரம், D- நீரின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி (Dielectric constant) ஈர்ப்பு விசை அதிகமானால், கரைதிறன் குறையும் எனக் கண்டோம். மேற்கூறிய தொடர்பின் மூலம், ஈர்ப்பு விசை

அயனிகளின் மின்னேற்றங்கட்கு நேர்விகிதத்தில் இருப்பது அறியப்படுகிறது. எனவே அயனிகளின் இணைதிறன் அதிகமானால் கரைதிறன் குறையும். எடுத்துக் காட்டாக NaCl, உப்பில் அயனிகளின் இணைதிறன்கள் ஒன்று; $BaCl_2$ உப்பில் அயனிகளின் இணைதிறன் இரண்டு-ஒன்று; $BaSO_4$ உப்பில் அயனிகளின் இணைதிறன் இரண்டு- ஆகும். எனவே கரைதிறனின் இறங்குவரிசை: $NaCl > BaCl_2 > BaSO_4$ அடுத்ததாக, ஈர்ப்பு விசை, அயனிகளுக்கிடையே உள்ள இடைவெளிக்கு எதிர் விகிதத்தில் உள்ளது. அயனி ஆரம் சிறிதாக இருந்தால், அயனிகட்கிடையே உள்ள தூரம் குறைவாக இருக்கும். LiCl, CsCl ஆகிய உப்புகளை ஒப்பிட்டால் Li^+ அயனி Cs^+ அயனியை விடச் சிறியது; எனவே Li^+, Cl^- ஆகிய அயனிகட்கிடையேயுள்ள ஈர்ப்பு விசை, Cs^+ Cl^- ஆகிய அயனிகட்கிடையே உள்ள ஈர்ப்புவிசையை விட அதிகமாகும். எனவே சீசியம் குளோரைடை வி! _ லித்தியம் குளோரைடு குறைவான கரைதிறன் உடையது.

மேலும், அயனிகட்கிடையேயுள்ள ஈர்ப்புவிசை, கரைப்பானின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலிக்கு எதிர் விகிதத்தில் உள்ளது. நீரின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி 80. அயனிகளுக்கிடையே உள்ள ஈர்ப்பு விசை, காற்றில் இருப்பதைவிட 1/80 பங்கு குறையும். ஆனால், மெத்தனாலின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் மதிப்பு 33.5 மட்டுமே. ஆகவே அயனிகளுக்கிடையே உள்ள ஈர்ப்புவிசை, காற்றில் இருப்பதை விட 1/33.5 பங்காக மட்டுமே குறையும். எனவே அயனிச் சேர்மங்கள் நீரில் விரைவாகக் கரையும்.

மூலக்கூறு திண்மங்களின் கரைதிறன்

அயனிகளாகாத சேர்மங்கள் மூலக்கூறு திண்மங்களாகும். இவை முனைவுடைய தன்மையுடையதாகவோ, முனைவடையாததாகவோ இருக்கலாம். முனைவுடைய கரைபொருள் எனில், முனைவுடைய தொகுதிகளை உடையதாக இருக்க வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, சர்க்கரையில்

முனைவுடைய OH தொகுதிகள் உள்ளன. ஆகவே நீர், மெத்தனால் போன்ற கரைப்பான்களில் கரையும். அதற்கு ஹைட்ரஜன் பிணைப்பும் காரணமாக அமையும்.

ஒரு கரைசலின் திறன் 1கிராம்/100மிலிக்கு மேல் இருக்குமாறு கரையும் கரைபொருள் - கரையக் கூடியது என்றும், 0.001 கிராம்/100மிலியை விடக் குறைவாகக் கரையும் பொருள் கரையாப் பொருள் என்றும், இவ்விரண்டிற்கும் இடைப்பட்டது பகுதியளவு கரையும் பொருள் அல்லது அரைகுறையாய் கரையும் பொருள் என்றும் கூறப்படும்.

கரைதிறனை நிர்ணயிக்கும் முறை

திண்மக் கரைபொருள் மிகையளவு கரைப்பானுடன் சேர்த்துக் குலுக்கப்படுகிறது. பூரிதக் கரைசலை வெப்பக் காப்புத் தொட்டியில் வைத்திருந்து, பின் தெளிநீர் ஒரு சீனாக் கிண்ணத்திலிட்டு ஆவியாக்கப்படுகிறது. எஞ்சிய படிவின் எடை மூலம் கரைதிறன் கணக்கிடப்படுகிறது. ஆனால் இம்முறையின் மூலம் துல்லியமான முடிவுகளைப் பெறமுடிவதில்லை. அதற்குக் காரணம், இம்முறையில் காணப்படும் பல குறைகள்:

i) வடிகட்டும் போது, குளிர்தல் நிகழ்ந்து, வடிதாளிலேயே சிறிதளவு திண்மம் படிந்து விடும்.

ii) திரவத்தை ஆவியாக்கும் போது கிண்ணத்திலிருந்து வெளியே தெறித்தலால் சிறிது திரவ இழப்பு ஏற்படும்.

iii) பூரிதக் கரைசலில் திண்மத்திற்கும் கரைசலுக்கு மிடையே சமநிலை எய்த, சிறிது நேரமாகும். இதைத் தவிர்க்க, உயர் வெப்பநிலைகளில் பூரிதக் கரைசலைத் தயாரித்து, தேவைப்படும் ஆய்வுக்குரிய வெப்பநிலைக்குக் குளிர்விக்கலாம்.

திரவத்தில் கரைந்த திரவக் கரைசல்கள்

சீர்மை வாயுக்களில் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே ஈர்ப்பு விசை இல்லாததால் கன அளவு மாறினாலும் வாயுக்களின் உள்ளாற்றல் மாறாது என்று கற்பிதம் செய்து கொள்ளப்பட்டுள்ளது. இக்கருத்து திரவ, திண்ம கரைசல்களுக்கும் பொருந்தும்.

சீர்மைக் கரைசல்கள்

ஒரு கரைசலைச் சீர்மைக் கரைசல் என ஏற்றுக் கொள்ளத் தேவையான அம்சங்கள்

i) கரைசலிலுள்ள மூலக்கூறுகள் எத்தன்மையுடையதாயிருப்பினும், அவற்றிடையே சமமான ஈர்ப்பு விசை நிலவ வேண்டும். ஒரு கரைசலில் A, B ஆகிய இரு கூறுகள் இருப்பின், A-A, B-B, A-B ஆகிய மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயான ஈர்ப்பு விசைகள் சமமாக இருக்க வேண்டும்

ii) கரைசலின் மொத்த கன அளவு, இரு கூறுகளின் கன அளவுகளின் கூட்டுத் தொகையாக இருக்க வேண்டும். கரைசலின் மொத்த கன அளவு = A யின் கனஅளவு + B யின் கனஅளவு.

எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு லிட்டர் பென்சீனை, ஒரு லிட்டர் டொலுவீனுடன் சேர்த்தால் அறைவெப்பநிலையில், கரைசலின் மொத்த கனஅளவு இரண்டு லிட்டராக இருக்கும்.

iii) கரைசலின் கூறுகளைக் கலக்கும் போது வெப்பம் உறிஞ்சப்படவோ உமிழப்படவோ கூடாது. எடுத்துக்காட்டாக பென்சீனுடன் டொலுவீனைச் சேர்க்கும் போது வெப்பமாற்றம் நிகழாது.

iv) சீர்மைக் கரைசல்கள் ரவுல்ட் விதியைப் (Raoult's law) பின்பற்ற வேண்டும். ரவுல்ட் விதியின் படி, குறிப்பிட்ட வெப்ப

நிலையில், கரைசலின் ஆவியாகக் கூடிய கூறின் பகுதி அழுத்தம், கரைசலில் அதனுடைய மோல் பின்னத்திற்கும், அக்கூறு தூயநிலையிலிருக்கும் போது கொண்டுள்ள ஆவி அழுத்தத்திற்கும் இடையேயுள்ள பெருக்குத் தொகையாகும்.

எடுத்துக்காட்டாக, T என்ற வெப்பநிலையில், A என்ற கூறில், B கரைந்துள்ளதெனில், ரவுல்ட் விதிப்படி,

$$p_B = x_B \, p^\circ_B$$

p_B-கரைசலில் Bயின் பகுதி அழுத்தம்

p°_B- தூய நிலையிலுள்ள Bயின் ஆவியழுத்தம்

x_B - கரைசலில் Bயின் மோல் பின்னம்

A என்ற கூறின் ரவுல்ட் விதித் தொடர்பு $p_A = x_A \, p^\circ_A$ என்றாகும்.

சீர்மையற்ற கரைசல்கள்

மேற்கூறிய நிபந்தனைகளை நிறைவு செய்யாத கரைசல்கள் சீர்மையற்ற கரைசல்களாகும்.

i) அவற்றின் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே சமமான ஈர்ப்பு விசை இருக்காது.

ii) கரைசலின் மொத்த கனஅளவு, கூறுகளின் கன அளவுகளின் கூட்டுத் தொகைக்குச் சமமாக இருக்காது. எடுத்துக்காட்டாக, 100 செ.மீ^{3} சல்ப்யூரிக் அமிலத்தை 100 செ.மீ^{3} நீருடன் சேர்த்தால், கரைசலின் மொத்த அளவு 180cm^3 மட்டுமே உள்ளது.

iii) கூறுகளைக் கலக்கும் போது வெப்ப ஏற்போ இழப்போ உடன்நிகழும். எடுத்துக்காட்டாக 100 செ.மீ^{3} சல்ப்யூரிக் அமிலத்தை 100 செ.மீ^{3} நீருடன் சேர்க்கும் போது வெளிப்படும் வெப்பத்தால் சாதாரண கண்ணாடி முகவையே உடையலாம்.

iv) சீர்மையற்ற கரைசல்கள் ரவுல்ட் விதியைப் பின்பற்றா. அவற்றுக்குப் பொருந்துமாறு ரவுல்ட் விதியில் மாற்றம் செய்ய வேண்டும்.

$$p_A = p^o_A \gamma_A \ x_A$$

γ_A - A என்ற கூறின் செயற்படுதிறன் குணகம் (activity coefficient)

திரவத்தில் கரைந்த திரவக் கரைசலின் வகைகள்

இரு திரவக் கூறுகளும் ஒன்றுடன் ஒன்று கலக்கும் அளவைப் பொருத்து, திரவ-அமைப்புகள் மூவகைப்படும்:

i) முற்றிலும் கலக்கும் அமைப்புகள்

பென்சீன்-டொலுவீன், ஆல்கஹால் நீர் போன்ற திரவ இணைகள் எல்லா விகிதத்திலும் இரண்டறக் கலக்கும்.

ii) பகுதியளவே கலக்கும் அமைப்புகள்

ஒவ்வொரு திரவத்திலும் மற்றொன்று சிறிதளவே கலக்கும். ஆகவே அமைப்பு இரு திரவ அடுக்குகளைப் பெற்றிருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, ஃபீனால்-நீர் திரவ இணை கொண்ட அமைப்பில், நீரில் சிறிதளவு ஃபீனால் கரைந்துள்ள கரைசல் ஒரு அடுக்காகவும், ஃபீனாலில் சிறிதளவு நீர் கரைந்துள்ள கரைசல் மற்றொரு அடுக்காகவும் விளங்கும்.

iii) முற்றிலும் கலவாத அமைப்புகள்

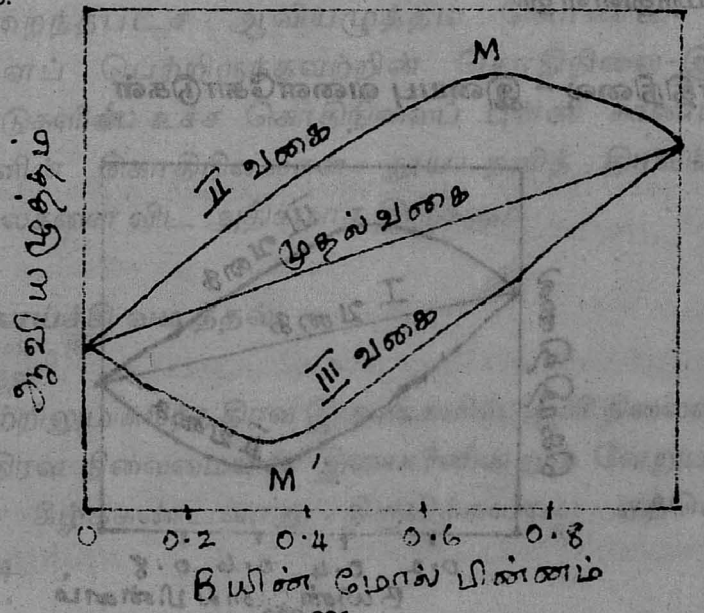
கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு-நீர், கார்பன் டை சல்பைடு நீர் போன்ற திரவ இணைகள் ஒன்றுடன் ஒன்று கலவாமல் இருதனித் திரவ அடுக்குகளாக விளங்கும்.

முற்றிலும் கலக்கும் திரவ இணை அமைப்புகள்

திரவ நிலைமையும் ஆவி நிலைமையும் இடம் பெறும் இரு திரவக் கூறுகளைக் கொண்ட அமைப்பிற்கு, நிலைமை விதிப்படி கட்டின்மை எண் F = C-P+2 = 2- 2 +2 = 2 ஆகும். எனவே, வெப்பநிலையை மாறிலியாகக் கொண்டால், ஆவி அழுத்தம்-இயைபு மாற்றங்களும், அழுத்தத்தை மாறிலியாகக் கொண்டால், வெப்பநிலை-இயைபு மாற்றங்களும் ஆய்வு செய்யப்படும்.

ஆவியழுத்தம் – இயைபு வரைபடங்கள்

முற்றிலும் கலக்கும் திரவ இணைகளின் மூன்று வகைக் கரைசல்களுக்கும் வெவ்வேறு விதமான வளைகோடுகள் கிடைக்கும்.



முதல்வகை

சீர்மைக் கரைசல்களின் ஆவியழுத்தங்கள் இயைபு மாற்றத்திற்கேற்ப தொடர்ச்சியாக மாறும். எனவே இதற்கு ஒரு நேர் கோடு கிடைக்கும். கரைசலின் ஆவி அழுத்தம் எப்போதும் தனிக் கூறுகளின் ஆவி அழுத்தங்களுக்கு இடைப்பட்டதாக இருக்கும்.

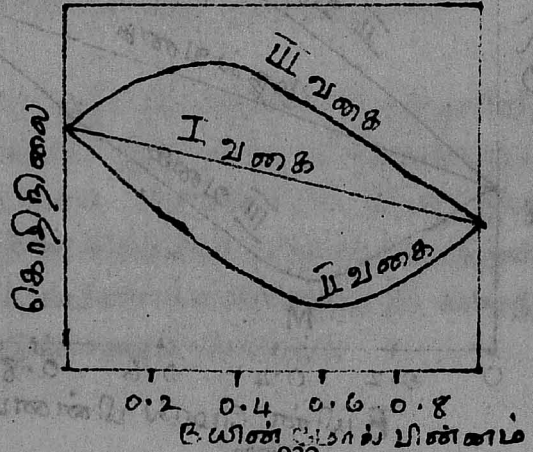
இரண்டாம் வகை

இவை சீர்மைத் தன்மையிலிருந்து நேர் விலகல் கொண்ட அமைப்புகள்; ரவுல்ட் விதியிலிருந்து கணக்கிடப்பட்டதை விடக் கூடுதலான ஆவி அழுத்தம் கொண்டவை. இதற்குரிய வளைகோட்டில் M என்னும் உச்சநிலைப் புள்ளி அமைந்துள்ளது.

மூன்றாம் வகை

இவை சீர்மைத் தன்மையிலிருந்து எதிர் விலகல் கொண்டவை; ரவுல்ட் விதியிலிருந்து கணக்கிடப்பட்டதை விடக் குறைந்த ஆவி அழுத்தம் கொண்டவை. இதற்குரிய வளைகோட்டில் M' என்னும் குறைந்த நிலைப் புள்ளி அமைந்துள்ளது.

கொதிநிலை – இயைபு வளைகோடுகள்



மூன்று வகைக் கரைசல்களுக்கும் ஆவி-அழுத்தம்-இயைபு வளைகோடுகளின் நேர்மாறான அமைப்பை உடைய வளைகோடுகள் கிடைக்கின்றன.

முதல் வகை

ரவுல்ட் விதியைப் பின்பற்றும் சீர்மைக் கரைசல்களின் கொதிநிலைகள், தூய தனிக்கூறுகளின் கொதிநிலைகட்கு இடைப்பட்டுள்ளன. வரைபடத்தில் நேர்கோடு இதற்குரியது.

இரண்டாம் வகை

உச்ச நிலை ஆவியழுத்தப் புள்ளி கொண்ட வளை கோடுகளைப் பெற்றிருந்தவற்றின் கொதிநிலை-இயைபு வளை கோடுகள் சிறும நிலை கொதிநிலைப் புள்ளியைப் பெற்றுள்ளன. கரைசல்களின் கொதிநிலைகள், தூய தனித் திரவங்களின் கொதிநிலைகளை விடக் குறைவாக இருக்கும்.

மூன்றாம் வகை

குறைந்தபட்ச ஆவியழுத்தம் கொண்ட வளை கோடுகளைப் பெற்றிருந்தவற்றின் கொதிநிலை-இயைபு வளைகோடுகளில் உச்ச கொதிநிலைப் புள்ளி காணப்படும். கரைசல்களின் கொதிநிலைகள் தூய தனித் திரவங்களின் கொதிநிலைகளை விட அதிகமாக இருக்கும்.

பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல்

முற்றிலும் கலந்த திரவ இணைகளில், ஆவி நிலைமையின் இயைபு, திரவ நிலைமையின் இயைபினின்றும் வேறுபட்டது. இதனைக் கீழ்க்கண்டவாறு நிரூபிக்கலாம்: ஏற்கெனவே நிறுவியபடி,

$$\text{மோல் பின்னம்} = \frac{\text{கூறின் பகுதி அழுத்தம்}}{\text{மொத்த அழுத்தம்}}$$

A, B ஆகிய இரு திரவக் கூறுகளைக் கொண்ட கரைசலில், ஆவி நிலைமையில் B என்ற கூறின் மோல் பின்னம்

$$y_B = \frac{p_B}{p_A + p_B}$$

ஆனால் ரவுல்ட் விதிப்படி $p_B = p^\circ_B\, x_B$

$p_A = p^\circ_A\, x_A$

$$\therefore y_B = \frac{p^\circ_B\, x_B}{p^\circ_A\, x_A + p^\circ_B\, x_B} \quad \ldots\ldots (i)$$

அவ்வாறே,

$$y_A = \frac{p^\circ_A\, x_A}{p^\circ_A\, x_A + p^\circ_B\, x_B} \quad \ldots\ldots (ii)$$

(1) ÷ (2)

$$\frac{y_B}{y_A} = \frac{p^\circ_B}{p^\circ_A} \times \frac{x_B}{x_A}$$

A யை விட B யின் ஆவியாகும் தன்மை அதிகமாக இருந்தால், $p^\circ_B > p^\circ_A$ அவ்வாறெனில்,

$$\frac{y_B}{y_A} > \frac{x_B}{x_A}$$

அதாவது, திரவத்திலிருப்பதை விட ஆவிநிலையில் Bயின் அளவு அதிகமாக இருக்கும்.

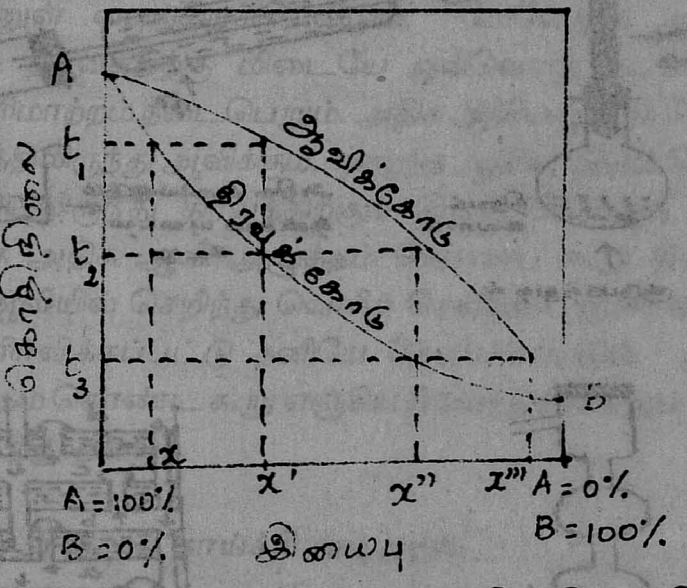
இந்த முடிவின் அடிப்படையில் கோனோவாலாஃப் விதி (Konowaloff's rule) வகுக்கப்பட்டது. அதன்படி, சீர்மைச்

கரைசல்களில், அதிக ஆவியழுத்தம் கொண்ட கூறு (அல்லது, அதிக ஆவியாகுந்தன்மை பெற்ற கூறு) ஆவி நிலையில் செறிந்திருக்கும்.

சீர்மையற்ற கரைசல்களில், எந்தத் திரவக் கூறைக் கரைசலில் சேர்த்தால் மொத்த ஆவியழுத்தம் அதிகரிக்குமோ, அந்தக் கூறு ஆவி நிலையில் செறிந்து காணப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, 30% எதில் ஆல்கஹாலும் 70% நீரும் கொண்ட கரைசலில், எதில் ஆல்கஹாலைச் சேர்த்தால் கரைசலின் மொத்த ஆவியழுத்தம் அதிகரிக்கும். அக்கரைசலைக் காய்ச்சி வடித்தால், வெளிவரும் ஆவியில் எத்தில் ஆல்கஹால் அதிக அளவில் இருக்கும்.

சீர்மைக் கரைசல்களைப் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல்

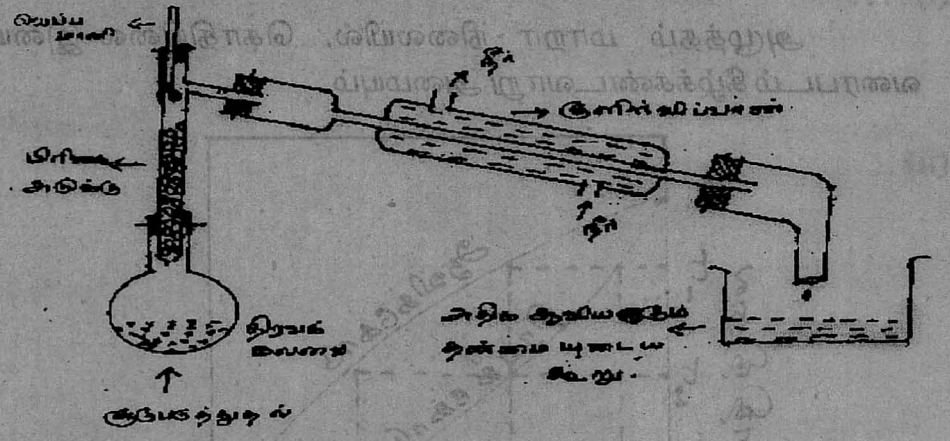
அழுத்தம் மாறா நிலையில், கொதிநிலை-இயைபு வரைபடம் கீழ்க்கண்டவாறு அமையும்

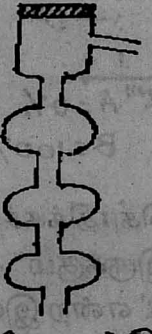


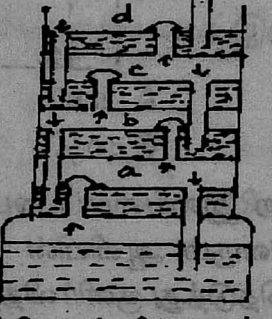
x என்ற இயைபை உடைய திரவத்தைக் கொதிக்கச் செய்தால், வெளிவரும் ஆவியின் இயைபு x' ஆக இருக்கும். அதனைப் பிரித்தெடுத்து குளிர்வித்தால் கிடைக்கும் x' என்ற இயைபுடைய திரவம், t_2 என்ற வெப்பநிலையில் கொதிக்கும். அதிலிருந்து வெளிவரும் ஆவி x'' என்ற இயைபைப் பெற்றிருக்கும். அதனைக்

குளிர்வித்துத் திரவமாக்கி மேலும் ஒரு முறை காய்ச்சி வடித்தால், x''' என்ற இயைபுடைய ஆவி வெளிவரும். அடுத்தடுத்து காய்ச்சி வடிக்கும் போது ஆவியின் இயைபில் எளிதில் ஆவியாகும் கூறான B யின் அளவு அதிகரித்து வருவது கண்கூடாய்த் தெரிகிறது. இறுதி நிலையில், தூய நிலையில் B பிரித்தெடுக்கப்படும். அதாவது, பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் மூலம், ஒரு சீர்மைத் திரவக் கரைசலி லுள்ள கூறுகளைத் தூய்மையான நிலையில் பிரித்தெடுக்க இயலும்.

கூறுகளைப் பிரித்தெடுத்தல் தங்குதடையின்றி நடைபெற "பிரிகை அடுக்குகள்" (Fractionating columns) பயன்படுத்தப் படுகின்றன.







பிரிக்கப்பட வேண்டிய திரவக் கலவை ஒரு குடுவையில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. இதன் மீது பிரிகை அடுக்கு பொருத்தப்படுகிறது. பிரிகை அடுக்கு குளிர்விப்பானுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளது.

பிரிகை அடுக்குகள் பல வகைப்படும் அவை:

i) கண்ணாடி மணிகள் நிரப்பப்பட்ட நீண்ட குழாய்கள்.

ii) பீங்கான் வளையங்கள் பொருத்தப்பட்ட குழாய்கள்.

iii) இடையிடையே குமிழ்களாக ஊதப்பட்ட குழாய்கள்.

குடுவையிலுள்ள கலவை சூடுபடுத்தப்படுகிறது. வெளிவரும் ஆவி பிரிகை அடுக்கின் வழியே வெளியேறும் போது, அதன் ஒரு பகுதி குளிர்ந்து திரவமாகி மீண்டும் குடுவையினுள் வடிந்திறங்கி விடும். மேலேறும் ஆவிக்கும் கீழிறங்கும் திரவத்திற்கு மிடையே ஒவ்வொரு தடங்கலிலும் கூறுகள் பரிமாற்றம் நடைபெறும். அதிக ஆவியழுத்தம் கொண்ட கூறு திரவத்திலிருந்து ஆவிக்கும், குறைந்த ஆவியழுத்தம் கொண்ட கூறு ஆவியிலிருந்து திரவத்திற்கும் இடம் பெயரும். இதன் விளைவாக அதிக ஆவி அழுத்தம் கொண்ட கூறு திரவத்தில் வறிதாகி ஆவியில் செறிந்து வெளிச் செல்லும். குளிர்விப்பான் மூலம் குளிர்விக்கப்பட்டு தனியே சேகரிக்கப்படும். குறைந்த ஆவியழுத்தம் கொண்ட கூறு எஞ்சிய திரவத்தில் மேலும் மேலும் செறிவடைந்து தங்கும்.

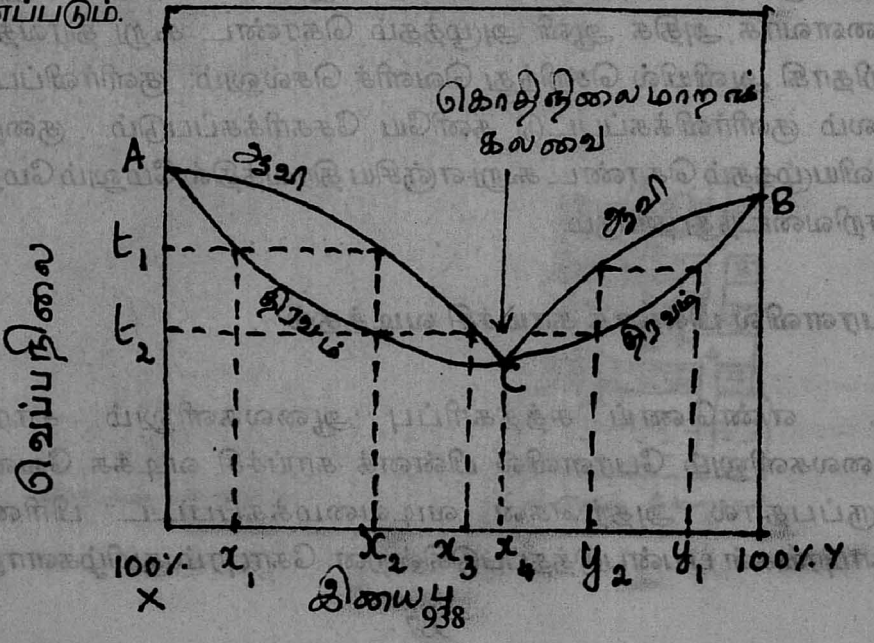
பேரளவில் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல்

எண்ணெய் சுத்தகரிப்பு ஆலைகளிலும், சாராய ஆலைகளிலும் பேரளவில் பின்னக் காய்ச்சி வடிக்க வேண்டி இருப்பதால் அதற்கென வடிவமைக்கப்பட்ட பிரிகைக் கோபுரங்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. கோபுரம் குமிழ்களாலும்

தட்டுகளாலும் வெவ்வேறு உயரங்களைக் கொண்ட பல அறைகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளது. கோபுரத்தின் அடிப்பாகத்திலுள்ள தொட்டியில் திரவம் சூடாக்கப்படுகிறது. அதிலிருந்து வெளிப்போகும் ஆவி a என்னும் அறையில் சிறிதளவு குளிர்ந்து திரவமாகிறது. குறைந்த ஆவியழுத்தம் கொண்ட திரவக் கூறுகள் இவ்வாறு வடிந்து தட்டுகளில் சேகரிக்கப்படும். அதிக ஆவியழுத்தம் கொண்ட கூறுகள் b என்னும் அறைக்கு மேலெழும்பிச் செல்லும். ஒவ்வொரு அறையிலும் குளிர்விக்கப்பட்டுத் திரவமாகும் கூறுகள், கீழ்நோக்கி வழிந்து இறங்கும். ஆவியிலுள்ள கூறுகள் ஒவ்வொரு அறையாக மேலெழும்பிச் செல்லும். இரு பகுதிகளும் தனித் தனியாகச் சேகரிக்கப்படும்.

சீர்மையற்ற கரைசல்களைப் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல்

சீர்மையற்ற திரவ இணைகளை, பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் முழுமையாகப் பிரிக்க முடியாது. அதிக பட்சமாக, கலவையின் ஒரு கூறு தனியாகவும், கொதிநிலை மாறாக் கலவை என்ற இருகூறுகளின் கலவையும் கிடைக்கும். இச்செயல் கொதிநிலை மாறாக் காய்ச்சி வடித்தல் (azeotropic distillation) எனப்படும்.

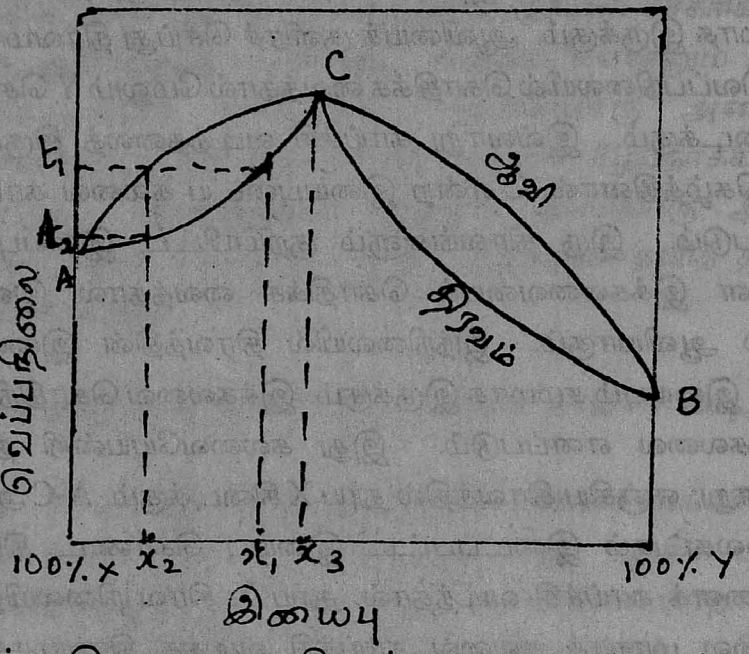


மேற்கண்ட படத்தில் உள்ளது கீழ்மட்டக் கொதிநிலைகளை உடைய திரவ இணைகளின் வெப்பநிலை-இயைபு வரை படமாகும். x_1 என்ற இயைபுடைய திரவக் கலவையை, t_1 என்ற வெப்பநிலையில் காய்ச்சி வடித்தால், x_2 என்ற இயைபுடைய ஆவி பிரித்தெடுக்கப்படும். இதில், எளிதில் ஆவியாகும் திரவக்கூறு Y அதிகமாக இருக்கும். ஆவியைக் குளிரச் செய்து திரவமாக்கி, t_2 என்ற வெப்பநிலையில் கொதிக்க வைத்தால் மேலும் Y செறிந்த ஆவி கிடைக்கும். இவ்வாறு காய்ச்சி வடித்தலைத் திரும்பத் திரும்ப நிகழ்த்தினால், C என்ற இயைபுடைய கலவை காய்ச்சி வடிக்கப்படும். இரு திரவங்களும் குறிப்பிட்ட இயைபுடன் கலந்துள்ள இக்கலவையைக் கொதிக்க வைத்தால் இயைபு மாறாமல் ஆவியாகும். இந்நிலையில் திரவத்தின் இயைபும் ஆவியின் இயைபும் சமமாக இருக்கும். இக்கலவை கொதிநிலை மாறாக் கலவை எனப்படும். இது கலவையேயன்றி தனிச் சேர்மமன்று. எஞ்சிய திரவத்தில் தூய X கிடைக்கும். A-C ஆகிய இரு நிலைகட்கும் இடைப்பட்ட இயைபு கொண்ட திரவக் கலவைகளைக் காய்ச்சி வடித்தால், தூய X திரவ நிலையிலும், கொதிநிலை மாறாக் கலவை காய்ச்சி வடித்த திரவமாகவும் கிடைக்குமேயன்றி, தூய X, தூய Y என்ற கூறுகளாகப் பிரிக்க முடியாது. அவ்வண்ணமே, B-C ஆகிய இரு வரம்புகட்கும் உட்பட்ட இயைபு கொண்ட (y_1 , y_2) திரவக் கலவைகளைக் காய்ச்சி வடித்தால் தூய Y ஒரு கூறாகவும், கொதிநிலை மாறாக் கலவை மற்றொரு கூறாகவும் பிரியும்.

கீழ்மட்டக் கொதிநிலையுடைய திரவ இணைகள் மட்டுமன்றி மேல்மட்டக் கொதிநிலையுடைய திரவ இணைகளும் கொதிநிலை மாறாக் கலவைகளைத் தரும். கீழ்மட்டக் கொதிநிலையுடைய திரவ இணைகளைக் காய்ச்சி வடிக்கும் போது, காய்ச்சி வடிக்கப்பட்ட வடிதிரவமாகக் கொதிநிலை மாறாக் கலவை கிடைக்கும். ஆனால், மேல்மட்டக் கொதி நிலையுடைய திரவ இணைகளைப் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தால், தூயநிலையில்

ஒருகூறு வடிதிரவத்தில் பெறப்படும். கொதிநிலை மாறாக் கலவை எஞ்சிய திரவத்தில் தங்கியிருக்கும்.

மேல்மட்டக் கொதிநிலையுடைய திரவ இணைகளுக்குரிய கொதிநிலை-இயைபு வரைபடம் கீழ்க்கண்டவாறு அமையும்.



x_1 என்ற இயைபுடைய திரவக் கலவையை t_1 என்ற வெப்ப நிலையில் கொதிக்க வைத்தால், x_2 என்ற இயைபுடைய ஆவி வெளியேறும். இதில் X என்ற கூறின் செறிவு அதிகமாக இருக்கும். ஆவியைக் குளிர்வித்துத் திரவமாக்கி, t_2 என்ற வெப்பநிலையில் கொதிக்க வைத்தால், X ன் செறிவை மேலும் அதிகமாகக் கொண்ட ஆவி கிடைக்கும். இவ்வாறு காய்ச்சி வடிக்கப்படும் திரவத்தில் தூய X கிடைக்கும். எஞ்சிய திரவம் C என்ற மேல்மட்டக் கொதிநிலையில், கொதிநிலை மாறாக் கலவையாக இயைபு மாறாமல் ஆவியாகும்; திரவத்தின் இயைபும் ஆவியின் இயைபும் சமமாக இருக்கும். இவ்வாறாக, A-C வரம்பிற்குட்பட்ட இயைபுடைய திரவக் கலவைகளைக் காய்ச்சி வடித்தால், தூய X கூறும் கொதிநிலை மாறாக் கலவையும் கிடைக்கும். B-C வரம்புக்குட்பட்ட இயைபுடைய திரவக்

கலவைகளைக் காய்ச்சி வடித்தால் தூய Y கூறும் கொதி நிலை மாறாக் கலவையும் கிடைக்கும்.

கொதி நிலை மாறாக் கலவைகள் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் இயைபு மாறாமல் காய்ச்சி வடிக்கப்படுவதால், அது இரு கூறுகளும் வினைபுரிந்து அமைந்த சேர்மமோவென ஐயம் தோன்றும் ஆனால், மெய்யான சேர்மங்களின் இயைபு, அழுத்தம், வெப்பநிலை போன்ற புறச் சூழலில் ஏற்படும் மாற்றங்களால் மாறாது. ஆனால், கொதிநிலை மாறாக் கலவைகளை வெவ்வேறு அழுத்த நிலைகளில் காய்ச்சி வடித்தால், அவற்றின் இயைபுகளும் வெவ்வேறாக இருப்பது ஆய்வின் மூலம் அறியப்பட்டது. எனவே, கொதிநிலை மாறாக் கலவை சேர்மமல்ல என நிறுவப்பட்டது.

சான்று: எத்தனால்-நீர் அமைப்பு (கீழ்மட்டக் கொதிநிலையுடைய அமைப்பு).

அழுத்தம் atm	1	0.5	0.25	0.125
எத்தனாலின் மோல்%	89.4	91.5	94.1	99.7

HCl-நீர் அமைப்பு (மேல் மட்டக் கொதிநிலையுடைய அமைப்பு).

அழுத்தம் mm Hg	760	700	600	500	400
% HCl	20.22	20.36	20.64	20.92	21.24
கொதிநிலை° C	108.9	106.4	106.2	97.6	92.1

இரு கூறுகளை உடைய கொதிநிலை மாறாக் கலவைகள்

வகை	கூறு A- அதன் கொதிநிலை	கூறு B-அதன் கொதிநிலை	கொதிநிலை மாறாக் கலவையின் வெப்பநிலை	%A
கீழ்மட்டக் கொதிநிலை உடைய அமைப்பு	C_2H_5OH (351.K)	H_2O (373 K)	351.2 K	96
	$CHCl_3$ (334.2K)	CH_3OH (337.7K)	326.43K	87.4
	C_6H_6 (353.2K)	CH_3COOH (391.1K)	358.1K	98
	C_2H_5OH (351. 3.K)	C_6H_6 (353. 2.K)	341.2K	32.4
மேல்மட்டக் கொதிநிலை உடைய அமைப்பு	HCl (253K)	H_2O (373K)	481.58K	20.22
	$CHCl_3$ (334.2K)	CH_3COCH_3 (329.5K)	337.7K	80
	HNO_3 (356K)	H_2O (373)	393.5K	68
	$CHCl_3$ (334.2K)	CH_3COOCH_3 (330K)	337.8K	77

கொதி நிலை மாறாக் கலவையிலிருந்து கூறுகளைப் பிரித்தல்

1. அழுத்தங்களை மாற்றிக் காய்ச்சி வடித்தல்:- அதிகப் பயன் தரவில்லை.

2. ஒரு கூறு மட்டும் கரையக் கூடிய கரைப்பானை உடன் சேர்த்தல்:- எத்தனால் - பென்சீன் கொதிநிலை மாறாக் கலவையிலிருந்து எத்தனாலைப் பிரிக்க நீர் சேர்க்கலாம். மாற்றாக 95.6% ஆல்கஹாலிலிருந்து நீரை நீக்கி 100% ஆல்கஹாலைப் பெற, பென்சீனைப் பயன்படுத்தலாம். இம்முறையில் ஒரு கூறு வீணாகும்.

3. தகுந்த காரணியைச் சேர்த்து வேதிவினைப்படுத்தி, குறைந்த அளவிலுள்ள கூறைப் பிரித்தல்:- எத்தனால் - நீர் அமைப்புடன் CaO, $NaOC_2H_5$ போன்ற நீருடன் மட்டும் வினைபடும் பொருட்களைச் சேர்த்து, நீரை நீக்கலாம்.

4. மூன்று கூறுகளைக் கொண்ட கொதிநிலை மாறாக் கலவைகளை உருவாக்குதல்:- எத்தனாலையும் நீரையும் பிரிப்பதற்கு பென்சீனைப் பயன்படுத்தலாம். 95.6% ஆல்கஹாலில் பென்சீன் சேர்க்கப்படுகிறது. காய்ச்சி வடிக்கும் போது, முதலில் 337.6K கொதிநிலை உடைய முத்திரவ கொதிநிலை மாறாக் கலவை கிடைக்கும். இரண்டாவது கட்டத்தில் மேலும் சிறிது ஆல்கஹாலும் பென்சீனும் கலந்த 340.8K கொதிநிலை உடைய கொதிநிலை மாறாக் கலவை கிடைக்கும். எஞ்சிய திரவம் 100% C_2H_5OH ஆகும். இரண்டாவதாய்க் கிடைத்த கொதிநிலை மாறாக் கலவையுடன் நீர் சேர்த்து ஆல்கஹாலைப் பிரிக்கலாம். முதல் பகுதிக் கலவையிலிருந்தும் பென்சீன் பிரிக்கப்படுகிறது. பிரிக்கப்பட்ட எத்தனால்-நீர்க் கலவைகளை மீண்டும் பின்னக் காய்ச்சி வடித்து, அதிலிருந்து 95.6% எத்தனாலைப் பெறலாம்.

பகுதியளவு கலக்கும் திரவ அமைப்புகள்

சில திரவ இணைகள் ஒன்றிலொன்று வரையறுக்கப்பட்ட அளவுகளில் மட்டுமே கரையும். சில குறிப்பிட்ட விகிதங்களில் கலந்தால் மட்டுமே ஒடிபடித்தான கரைசலாகும். எடுத்துக்காட்டாக, ஃபீனாலை சிறிது சிறிதாக நீருடன் சேர்த்தால், முதலில் நீரில் ஃபீனால் முற்றிலும் கரையும். சற்று நேரத்தில் அமைப்பில் இரு திரவ அடுக்குகள் தோன்றும். மேலடுக்கில் ஃபீனாலினால் பூரிதமடைந்த நீரும், கீழ் அடுக்கில் நீரினால் பூரிதடைந்த ஃபீனாலும் இருக்கும். சமநிலையில் இருக்கும் இவ்விரு அடுக்குகளும் இணைக் கரைசல்கள் (Conjugate Solutions) எனப்படும். வெப்பநிலை, அழுத்த நிலைகளுக்கேற்ப இணைக் கரைசல்களின் இயைபுகள் மாறும்.

அழுத்தம் மாறா நிலையில், இரு அடுக்குகளாய்ப் பிரிந்துள்ள திரவ இணை அமைப்பின் வெப்பநிலையை உயர்த்தினால், ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் கலங்கலாயிருக்கும் பலபடித்தான கலவை, தெளிந்த ஒருபடித்தான கரைசலாகும். இந்த வெப்பநிலை அந்தக் குறிப்பிட்ட இயைபுடைய திரவ இணை அமைப்பின் "ஒன்றிலொன்று கலக்கும் வெப்பநிலை" (Mutual Solubility temperature) ஆகும்.

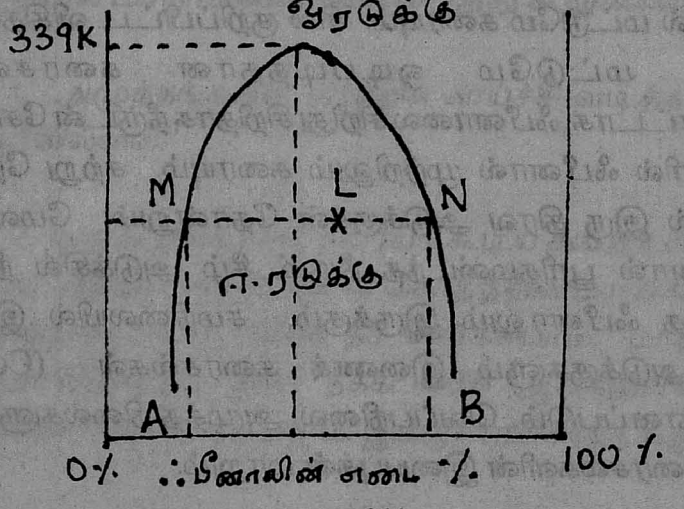
ஒன்றிலொன்று கலக்கும் வெப்பநிலைகளை இயைபுக்கு எதிராக வரைபடம் வரையும் போது, மூன்று வித வரைபடங்களும் அவற்றுக்குரிய மூன்று வகை அமைப்புகளும் கிடைக்கின்றன.

i) மேல்மட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலை உடையவை. (ஃபீனால் - நீர் அமைப்பு)

ii) கீழ்மட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலை உடையவை. (மூவெத்திலமீன் -நீர் அமைப்பு)

iii) இருமட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலைகளை உடையவை. (நிகோடின் - நீர் அமைப்பு)

i) ஃபீனால் நீர் அமைப்பு



வரைபடத்திலுள்ள இடப்புறமுள்ள வளைகோடு, மிகையளவு நீரில் கரைந்துள்ள ஃபீனால் அடுக்கின் இயைபை வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் காட்டுகிறது. வெப்பநிலை உயர்வுடன் ஃபீனாலின் கரைதிறனும் அதிகரிக்கிறது. வலப்புறமுள்ள வளைகோடு, அதனுடைய இணை கரைசலான ஃபீனாலில் கரைந்துள்ள நீர் அடுக்கின் இயைபு வெப்பநிலைக்கு ஏற்ப மாறுவதைக் காட்டுகிறது. ஃபீனாலில் நீரின் கரைதிறனும் வெப்பநிலை உயரும்போது அதிகரிக்கும். இருவளை கோடுகளும் ஒரு உச்ச நிலைப் புள்ளியில் இணைகின்றன. இங்கே இரு திரவங்களின் கரைதிறனும் சமமாக ஆகி, தெளிந்த ஒருபடித்தான கரைசல் தோன்றும். இந்த உச்ச வெப்பநிலைக்கு மேல் திரவ இணைகள் ஒருபடித்தான கரைசலாக மட்டுமே இருக்கும். பகுதியளவு கலக்கும் திரவ இணைகள் முற்றிலும் கலக்கும் திரவ இணைகளாக மாறும் வெப்பநிலை நிலைமாறு வெப்பநிலை எனப்படும். ஃபீனால் நீர் அமைப்பின் வெப்பநிலை-இயைபு வரைபடத்தில், வளைகோட்டின் மேல்மட்டத்தில் நிலைமாறு வெப்பநிலை அமைவதால், அது மேல்மட்ட நிலைமாறு வெப்பநிலை என்றழைக்கப்படும். அதன் மதிப்பு 339K ஆகும். இவ்வெப்ப நிலையில் ஃபீனாலின் இயைபு 36.1%

வளைகோடுகளுக்கு இடைப்பட்ட பரப்பில் ஈரடுக்குகள் இருக்கும். 323K வெப்பநிலையில் இருக்கக் கூடிய இணை கரைசல்களின் இயைபுகளை MN இணைகோடு காட்டுகிறது. திரவ அடுக்குகளின் எடை விகிதம் லீவர் விதிப்படி கணக்கிடப்படும். வளைகோடுகளின் இடையேயுள்ள பரப்பிலுள்ள L என்ற புள்ளியில்,

$$\frac{\text{முதலடுக்கிலுள்ள திரவத்தின் எடை}}{\text{இரண்டாமடுக்கிலுள்ள திரவத்தின் எடை}} = \frac{LN}{ML}$$

இந்தப் புள்ளியில் இயைபுகளின் எண்ணிக்கை 2; நிலைமைகளின் எண்ணிக்கை 2. எனவே கட்டின்மை எண் F = C-P + 1 = 2-2 + 1 = 1. மேல்மட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலையில் கட்டின்மை எண் = 0 ஆகும்.

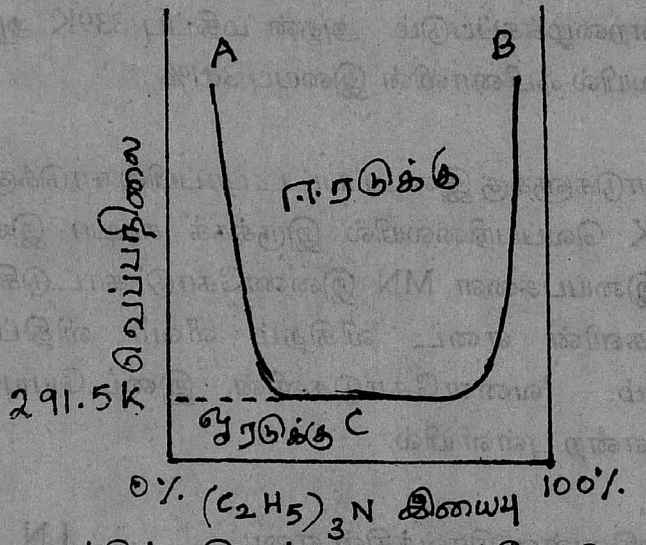
மேல்மட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலை கொண்ட பிற அமைப்புகள்

i) மெத்தனால் - சைக்ளோ ஹெக்சேன் நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலை 322K இயைபு 29% மெத்தனால்

ii) ஹெக்சேன் - அனிலீன் (332.6K; 52% ஹெக்சேன்)

iii) கார்பன் டை சல்பைடு-மெத்தனால் (322.5K; 80% CS_2)

கீழ்மட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலை கொண்ட திரவ இணைகள் மூவெத்திலமீன்-நீர் அமைப்பு:-



வரைபடத்தில் இடப்புற வளைகோடு நீரில் கரைந்த மூவெத்திலமீனின் கரைதிறன் வெப்பநிலைக் கேற்ப மாறுவதையும், வலப்புற வளைகோடு மூவெத்திலமீனில் கரைந்த நீரின் கரைதிறன் வெப்பநிலைக்கேற்ப மாறுவதையும் காட்டுகின்றன.

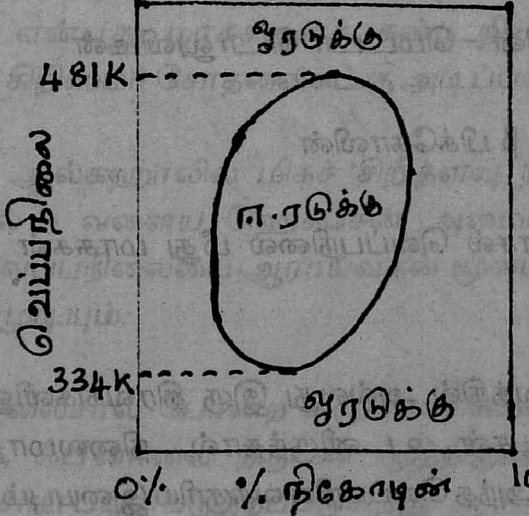
இருதிரவங்களும் ஒன்றிலொன்று கலக்கும் திறன் வெப்பநிலை அதிகரிப்பதால் குறைகிறது. இரு வளைகோடுகளும் C என்ற புள்ளியில் இணைகின்றன. இந்தப் புள்ளி ஈரடுக்குகளாய் இருந்த அமைப்பு ஒருபடித்தான ஓரடுக்காக மாறும் நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலையைக் குறிக்கும். வளைகோட்டின் கீழ்மட்டத்தில் இது அமைந்திருப்பதால் இது கீழ்மட்ட நிலை மாறு கரைசல் வெப்பநிலை எனப்படும். இதனை, அமைப்பானது ஈரடுக்கு நிலையிலிருக்கும் குறைந்த பட்ச வெப்பநிலை எனலாம். இதற்குக் கீழ் இரு திரவங்களும் எல்லா விகிதங்களிலும் இரண்டறக் கலக்கும். மூவெத்திலமீன் - நீர் அமைப்பிற்குரிய கீழ்மட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலை 291.5K ஆகும்.

பிற திரவ இணைகள்

i) ஈரெத்திலமீன் - நீர் (316K; 13% $(CH_3)_2$ NH)

ii) மெத்தில் பிப்பெரிடீன் - நீர் (351K; 5% 1- மெத்தில் பிப்பெரிடீன்)

மேல்மட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலையும் கீழ்மட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலையும் உடைய திரவ இணைகள்: நிகோடின் – நீர் அமைப்பு



சாதாரண வெப்பநிலைகளில் நிகோடினும் நீரும் ஒன்றுடன் ஒன்று முற்றிலும் கலக்கும். வெப்பநிலை உயரும் போது, ஒன்றுடனொன்று கலக்கும் தன்மை குறைந்து அவை இரண்டு அடுக்குகளாகப் பிரியும். மேலும் வெப்பநிலையை உயர்த்தினால், மீண்டும் அவை இரண்டறக் கலக்கும். அதாவது நிகோடினும் நீரும் ஒன்றுடன் ஒன்று கலக்கும் திறன், ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை வரம்புகளுக்கு உட்பட்டு, வெப்பநிலையை உயர்த்தினாலும், அல்லது வெப்பநிலையைக் குறைத்தாலும், அதிகரிக்கும். இதன் விளைவாக இரு நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலைகளைக் கொண்ட வளைய வடிவ வளைகோடு கிடைக்கும். மேல் மட்ட வெப்பநிலை 481K; மற்றும் கீழ்மட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலை 334K ஆகும்.

அமைப்பின் மீது அழுத்தத்தை அதிகரித்தால், கீழ்மட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலை உயர்ந்து, அதே வேளையில், மேல்மட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலை குறையும். இறுதியில் அவை இரண்டும் ஒரு புள்ளியில் ஒன்றேயாகும். அப்போது இரு திரவங்களும், இரண்டறக் கலக்கும் திரவ அமைப்பாக மாறி விடும்.

இவ்வமைப்பைச் சார்ந்த பிற திரவ இணைகள்:

i) கிளிசரின் - மெட்டா டொலுவிடீன்

ii) நீர் - - β பிக்கோலின்

நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலை மீது மாசுகள் ஏற்படுத்தும் விளைவுகள்:-

ஒரு திரவத்தில் அல்லது இரு திரவங்களிலும் கரையக் கூடிய பொருட்கள் உடனிருந்தால், நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலையும் அந்த வெப்பநிலைக்குரிய இயைபும் மாறக் கூடும்.

(i) ஒரு திரவத்தில் மட்டும் கரையக் கூடிய மாசு உடனிருந்தால் மேல்மட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலை உயரும்; கீழ்மட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலை குறையும். எடுத்துக்காட்டாக, ஃபீனால்-நீர் அமைப்பில், நீரில் மட்டும் கரையக் கூடிய சோடியம் குளோரைடு 1% செறிவில் உடனிருத்தல், மேல்மட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலையை 12° அளவிற்கு உயர்த்தும். நீரில் கரையாது பீனாலில் மட்டும் கரையும் நாஃப்தலீன் 1.5% செறிவில் உடனிருத்தல் 30° உயர்த்தும்.

(ii) இரு திரவங்களிலும் கரையக் கூடிய மாசு உடனிருத்தல் மேல்மட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலையைக் குறைக்கும்; கீழ்மட்ட நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலையை உயர்த்தும். எடுத்துக்காட்டாக, 0.98% சோடியம் ஒலியேட்டை ஃபீனால்-நீர் அமைப்பில் சேர்த்தால், மேல்மட்ட நிலை மாறு கரைசல் வெப்பநிலை 43.7° குறையும்.

நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலையில் மாசுகளால் ஏற்படும் மாற்றம், மாசுகளின் செறிவுடன் நேர் கோட்டுத் தொடர்புடையது.

பயன்கள்

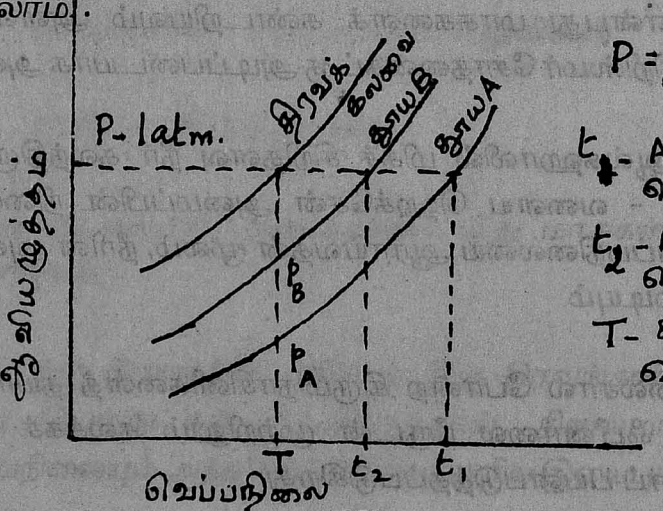
1. மிகச் சிறிய அளவில் மாசுகள் உடனிருந்தாலும், நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலையில் பெருமளவு மாற்றம் ஏற்படுதல் என்பது மாசுகளைக் கண்டறியவும் அளவிடவும் பயன்படும் கிறிஸ்மர் சோதனைகட்கு அடிப்படையாக அமையும்.

2. ஆல்கஹாலில் மிகச் சிறிதளவு நீர் கலந்திருப்பின், ஆல்கஹால் - வளைய ஹெக்சேன் அமைப்பின் நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலையை ஆராய்வதன் மூலம், நீரின் அளவைக் கணக்கிட முடியும்.

3. லைசால் போன்ற கிருமிநாசினிகளைத் தயாரிக்கும் பொருட்டு, ஃபீனாலை நீருடன் முற்றிலும் கலக்கச் செய்ய, ரோசின் சோப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

முற்றிலும் கலவாத திரவ இணை அமைப்புகள்

$CS_2 - H_2O$, $CCl_4 - H_2O$, $Hg - H_2O$ போன்றவை முற்றிலும் கலவாத திரவ இணைகளாகும். இணைகளில் ஒவ்வொரு திரவத்திற்கும் மற்றொரு திரவத்தைச் சார்ந்திராத வகையில் ஆவி அழுத்தம் உண்டு. A, B என்பவை p_A, p_B என்ற ஆவி அழுத்தங்களை உடைய, ஒன்றிலொன்று கலவாத திரவ இணைகள் எனில், திரவ இணையின் மொத்த அழுத்தம் $P = p_A + p_B$ அதாவது, மொத்த ஆவியழுத்தமானது, இவ்விரு திரவங்களும் அவ்வெப்பநிலையில் தனித்திருக்கும் போது கொண்டிருக்கும் ஆவியழுத்தங்களின் கூட்டுத் தொகையாகும். ஒரு திரவத்தின் ஆவியழுத்தம் வெப்பநிலை உயர்வால் அதிகரிக்கும். அது வளிமண்டல ஆவியழுத்தத்திற்குச் சமமாகும் போது, திரவம் கொதிக்கும். எனவே கொதிநிலை என்பது, திரவத்தின் ஆவியழுத்தம் வளிமண்டல அழுத்தத்திற்குச் சமமாகும் வெப்பநிலையாகும். எனவே, திரவக் கலவையின் மொத்த அழுத்தம், வளிமண்டல அழுத்தத்திற்குச் சமமாகும் போது, திரவக் கலவை கொதிக்கும். $P > p_A$; $P > p_B$ என்பதால், திரவக் கலவையின் கொதிநிலை, தூய திரவங்களின் கொதிநிலைகளை விடக் குறைவாக இருக்கும். தூய திரவங்கள், திரவக் கலவை ஆகியவற்றின் ஆவியழுத்தங்களுக்கும் வெப்பநிலைக்கும் உள்ள தொடர்பைக் கீழ்க்கண்ட படம் மூலம் விளக்கலாம்.



நீராவியாற் காய்ச்சி வடித்தல்

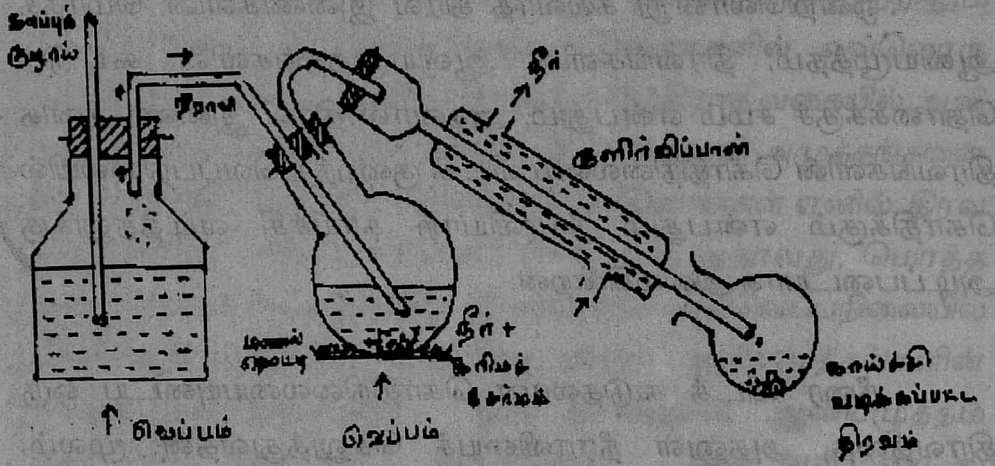
ஒன்றிலொன்று கலவாத திரவ இணைகளின் மொத்த ஆவியழுத்தம், திரவங்களின் ஆவியழுத்தங்களின் கூட்டுத் தொகைக்குச் சமம் என்பதும், அதனால் திரவ இணை, தனித் திரவங்களின் கொதிநிலையை விடக் குறைந்த வெப்பநிலையில் கொதிக்கும் என்பதும் நீராவியாற் காய்ச்சி வடித்தலுக்கு அடிப்படையாக அமைகின்றன.

நீரை விடக் கூடுதலான கொதிநிலையையுடைய ஒரு திரவத்தை, அதனுள் நீராவியைச் செலுத்துவதன். மூலம், அதனுடைய கொதிநிலையை விடக் குறைவான வெப்பநிலையில் காய்ச்சி வடிக்கும் செயல் நீராவியாற் காய்ச்சி வடித்தல் எனப்படும்.

p_w, p_l ஆகியவை, முறையே நீரின் மற்றும் காய்ச்சி வடிக்க வேண்டிய திரவத்தின் ஆவி அழுத்தங்கள். இவற்றின் கூட்டுத் தொகை ($p_w + p_l = P$) வளிமண்டல ஆவி அழுத்தத்திற்குச் சமமாகும் போது திரவம் கொதிக்கும். நீராவி உடனிருக்கையில், மற்ற திரவத்தின் ஆவி அழுத்தம், வளிமண்டல அழுத்தத்தை விடக் குறைவாக இருப்பினும், அது கொதித்து ஆவியாகும். குறைந்த அழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடிக்கும் செயலைப் போன்றே, இங்கும் திரவம் தன்னுடைய கொதிநிலையை விடக் குறைந்த வெப்ப நிலையில் கொதிக்கிறது. ஆனால் அழுத்தத்தைக் குறைத்து காய்ச்சி வடிக்கும் முறையை விட நீராவியாற் காய்ச்சி வடிக்கும் முறை சிக்கனமானது பெருமளவு திரவத்தைக் காய்ச்சி வடிக்கச் சிறிதளவு நீரே போதுமானது. காய்ச்சி வடிக்க வேண்டிய திரவத்தை நீருடன் கொதிக்க வைத்தலோ, அல்லது அதனுள் நீராவியைச் செலுத்துதலோ போதுமானது.

அறிமுறை இயற்பு வேதியியல்

செய்முறை



நீராவித் தொட்டியிலிருந்து நீராவி உண்டாக்கப்பட்டு, குடுவையில் வைக்கப்பட்டுள்ள நீர்-கரிமச் சேர்மக் கலவையுள் செலுத்தப் படுகிறது. திரவக் கலவை கொதிக்க ஆரம்பிக்கும். அவ்வாறு கொதிக்கும் போது திரவம் உந்தப்பட்டுக் குளிர்விப்பானுள் புகுந்து விடாதிருக்கும் பொருட்டு, திரவம் வைக்கப்பட்டுள்ள குடுவை சாய்த்து வைக்கப்பட்டுள்ளது. மேலும், ஆவியாகும் நீர் குடுவையினுள்ளேயே குளிர்ந்து விடாமலிருக்கும் பொருட்டு, குடுவை ஒரு மணல் தொட்டியின் மேல் வைத்துச் சூடு செய்யப்படுகிறது. திரவத்தின் ஆவியும் நீராவியும் குடுவையினின்றும் வெளியேறி, குளிர்விப்பானின் வழியே சென்று திரவமாகி, சேகரிப்பானை அடையும். இவ்வாறு காய்ச்சி வடிக்கப்படும் திரவம் ஒன்றிலொன்று கலவாத கரிமச் சேர்மம், நீர் ஆகிய இரண்டு அடுக்குகளாக இருக்கும். இவற்றைப் பிரிகைப் புனல் வழியே பிரித்தெடுக்கலாம். கரிமச் சேர்மம் நீருடன் வினைபடாததாகவும், நீராவியின் வெப்பநிலையில் சிதைவு அடையாததாகவும் இருத்தல் இன்றியமையாதது. எடுத்துக்காட்டாக, அனிலீனின் கொதிநிலை 453K. ஆனால், மேற்கண்ட முறையில் 371.5K வெப்பநிலையிலேயே நீராவியுடன் காய்ச்சி வடிக்கப்படும்.

வடிதிரவத்தில் சேகரிக்கப்படும் இரு திரவங்களின் எடை விகிதங்களைக் கணக்கிட இயலும். p_A , p_B என்ற ஆவியழுத்தங்களை முறையே பெற்ற இரு திரவக் கூறுகளின் மோல் பின்னங்கள் முறையே n_A , n_B எனில், வடிதிரவத்திலுள்ள திரவங்களின் மோல் விகிதம்

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A}{p_B}$$ ஆகும்.

M_A, M_B என்பவை திரவக் கூறுகளின் மூலக்கூறு எடைகளாகவும், W_A, W_B என்பவை அவற்றின் எடைகளாகவும் இருப்பின்,

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{W_A / M_A}{W_B / M_B} = \frac{p_A}{p_B}$$

$$\therefore \quad \frac{W_A}{W_B} = \frac{p_A M_A}{p_B M_B}$$ என இருக்கும்.

அதாவது, வடிதிரவத்திலுள்ள திரவங்களின் எடை விகிதம், ஆவியழுத்தங்கள் மற்றும் மூலக்கூறு எடைகளின் விகிதத்திற்குச் சமமாக இருக்கும். A என்பது நீராக இருந்தால்,

$$\frac{W_{நீர்}}{W_B} = \frac{p_{நீர்} \times 18}{p_B \times M_B}$$ என்று அமையும்.

பயன்கள்

1. நீருடன் கலவாத, நீராவியுடன் இணைந்து ஆவியாகிச் செல்லக் கூடிய உயர் கொதிநிலைகளை உடைய அனிலீன், நைட்ரோ பென்சீன் போன்ற கரிமச் சேர்மங்களை நீராவியாற் காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் தூய்மைப்படுத்தலாம்.

2. தன்னுடைய இயல்பான கொதிநிலையில் சிதைவடையக் கூடிய கரிமச் சேர்மத்தை, சாதாரணமாகக் காய்ச்சி வடிக்க முடியாத போது, அதை விடக் குறைந்த வெப்பநிலையில் கொதிக்கச் செய்து, அவ்வெப்பநிலையில் சிதைவடையாமல் தூய்மைப்படுத்தவோ, ஆய்வு செய்யவோ முடியும்.

3. வடிதிரவங்களின் எடை விகிதங்களுக்கும், மூலக்கூறு எடைகளுக்கும் உள்ள தொடர்பைப் பயன்படுத்தி, கரிமச் சேர்மத்தின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடலாம்.

ஹென்றி விதியும் ரௌல்ட் விதியும்

ஹென்றி விதிப்படி, ஓரலகு கன அளவுடைய கரைப்பானில் கரைந்துள்ள வாயுவின் நிறை, m, வெப்பநிலை மாறா நிலையில் கரைசலுடன் சமநிலையிலிருக்கும் வாயுவின் அழுத்தத்திற்கு P நேர் விகிதத்திலிருக்கும்.

$m = kP$.(k- விகித மாறிலி.)

கரைசல் நிலைமையிலுள்ள வாயு மூலக்கூறுகளின் செறிவை m குறிக்கிறது. குறைவான கரைதிறனுடைய வாயுக்களுக்கு மட்டுமே ஹென்றி விதி பொருந்தும். ஆகவே, பூரித நிலையிலிருந்தாலும், கரைசல் மிகவும் நீர்த்த கரைசலாகவே இருக்கும். இந்நிலையில், n மோல்கள் வாயு, N மோல்கள் கரைப்பானில் கரைந்திருக்கு மேயானால், கரைபொருளான வாயுவின் மோல்பின்னம்

$$= \frac{n}{n+N} \sim \frac{n}{N}$$

(ஏனெனில் n-ன் மதிப்பு சிறியது). கரைப்பானின் கன அளவு V எனில், வாயுவின் செறிவு

$$c = \frac{n}{V} \alpha \frac{n}{N}$$

ஆகவே, கரைசலின் செறிவு கரைபொருளின் மோல் பின்னத்திற்கு நேர் விகிதத்திலுள்ளது. ஹென்றி விதியின் சமன்பாடு

$x_2 = k' p_2$ என்றும் வெளிப்படுத்தப்படலாம்.

$$p_2 = \frac{x_2}{k'}$$

கரைசலிலுள்ள வாயுவின் மோல் பின்னம் x_2, கரைசலுடன் சமநிலையிலுள்ள வாயுவின் அழுத்தம் p_2 ; k' விகித மாறிலி.

எளிதில் ஆவியாகுந் தன்மையுடைய கரைபொருளும் கரைப்பானும் உள்ளடங்கிய சீர்மைக் கரைசலுக்கு ரௌல்ட் விதி பொருந்தும். அதன்படி,

$$p_2 = x_2 P^\circ_2$$

தூயநிலையிலுள்ள கரைபொருளின் ஆவியழுத்தம் P°_2. ஒப்பு நோக்குங்கால், ஹென்றி விதிச் சமன்பாடும், ரவுல்ட் விதிச் சமன்பாடும் ஒத்திருப்பவை. k' விகித மாறிலியின் மதிப்பு $1/P^\circ_2$ மதிப்பிற்குச் சமமாக இருந்தால், இரு சமன்பாடுகளும் ஒன்றேயாகும். அந்தச் சூழ்நிலையில் ரவுல்ட் விதி என்பது ஹென்றி விதியின் ஒரு சிறப்பு நிகழ்வாகும். அவ்வாறெனில், ரவுல்ட் விதியைப் பின்பற்றும் எல்லா கரைசல்களும் ஹென்றி விதியையும் பின்பற்றும். இந்தச் சிறப்பு நிகழ்வு ($k' = 1/P^\circ_2$) திரவத்தில் கரைந்த வாயுக்களின் சீர்மைக் கரைசல்களில் மட்டுமே ஏற்படும்.

பெரும்பாலான வாயுக்கள் கரைந்த திரவக் கரைசல்களில், கரைபொருளுக்கு ஹென்றி விதியும், கரைப்பானுக்கு ரவுல்ட் விதியும் பொருந்தும். இதை எடுத்துக் காட்ட டியூஹெம்-மார்க்ஸ் (Duhem - Margus equation) சமன்பாடு பயன்படுத்தப்படுகிறது. கரைப்பான், கரைபொருள் ஆகியவற்றுக்கு முறையே x_1, x_2 என்பவை மோல்பின்னங்களும், p_1, p_2 ஆகியவை ஆவியழுத்தங்களும் எனில்,

$$\frac{d(\log p_1)}{d(\log x_1)} - \frac{d(\log p_2)}{d(\log x_2)} = 0$$

கரைபொருள் ஹென்றி விதியைப் பின்பற்றுவதாயிருந்தால்,

$$x_2 = K' p_2$$

இதன் மடக்கை $\log x_2 = \log K' + \log p_2$

இதை வகைப்படுத்தினால், $d(\log x_2) = 0 + d(\log p_2)$

அல்லது,

$$\frac{d(\log p_2)}{d(\log x_2)} = 1$$

இதே போன்று,

$$\frac{d(\log p_1)}{d(\log x_1)} = 1$$

இச்சமன்பாட்டைத் தொகைப்படுத்தினால்,

$$p_1 = K x_1$$

$x_1 = 1$ எனில், அது தூய கரைப்பானைக் குறிக்கும். அப்போது $p_1 = P^o_1$ (தூய கரைப்பானின் ஆவியழுத்தம்)
அதாவது $K = P^o_1$ என்றாகிறது.

$$\therefore p_1 = x_1 P^o_1$$

இச்சமன்பாடு, கரைப்பானுக்குரிய ரவுல்ட் விதிச் சமன்பாடாகும். இதிலிருந்து, ஒரு கரைசலில், ஒரு குறிப்பிட்ட செறிவுகளின் விரிபரப்பினுள், கரைபொருள் ஹென்றி விதியையும், கரைப்பான் ரவுல்ட் விதியையும் பின்பற்றும் என்பது புலனாகிறது.

மாதிரிக் கணக்குகள்

I. செறிவுகளின் வெவ்வேறு வெளிப்பாடுகள்

100கி. நீரில், 4.6கி. எத்தில் ஆல்கஹால் கரைக்கப்பட்ட கரைசலின் வீத எடைமானம் 0992 ஆகும். அதன் (i) மோலாரிட்டி, (ii) மோலாலிட்டி, (iii) % இயைபு, iv) மோல் பின்னம் ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு

கரைபொருளின் நிறை, W_B = 4.6 கி.

கரைபொருளின் மோலார் நிறை M_B = 46 கி/மோல்

கரைப்பானின் நிறை W_A = 100கி

கரைப்பானின் மோலார் நிறை M_A = 18 கி/மோல்

கரைசலின் நிறை = 100 + 4.6 = 104.6 கி.

கரைசலின் அடர்த்தி = 0.992 கி. செமீ$^{-3}$

கரைசலின் கனஅளவு $V = \frac{104.6}{0.992}$

$= 105.44$ செமீ^{3}.

i) கரைசலின் மோலாரிட்டி $= \frac{1000\ W_B}{M_B V}$

$= \frac{1000 \times 4.6}{46 \times 105.44}$

$= 0.948$ m.

ii) கரைசலின் மோலாலிட்டி $= \frac{1000 \times W_B}{M_B W_A}$

$$= \frac{1000 \times 4.6}{46 \times 100}$$

$$= 1.0 \text{ m.}$$

iii) எடை விழுக்காடு

$$= \frac{\text{கரைபொருளின் நிறை}}{\text{கரைசலின் நிறை}} \times 100$$

$$= \frac{4.6}{104.6} \times 100$$

$$= 4.398\%$$

iv) கனஅளவு விழுக்காடு

$$= \frac{\text{கரைபொருளின் நிறை}}{\text{கரைசலின் கனஅளவு}} \times 100$$

$$= \frac{4.6}{105.44} \times 100$$

$$= 4.362\ \%$$

கரைபொருளின் மோல்பின்னம்

$$= \frac{W_B/M_B}{W_B/M_B + W_A/M_A}$$

$$= \frac{4.6/46}{\frac{4.6}{46} + \frac{100}{18}}$$

$$= 0.01767 = 1.767 \text{ மோல் \%}$$

கரைப்பானின் மோல் பின்னம் $= 1 - 0.01767$

$$= 0.98233$$

$$= 98.233 \text{ மோல் \%}$$

II. வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்கள்

300K வெப்பநிலையில், 10 டெமீ3 கொள்ளளவுள்ள குடுவையில் 2 மோல்கள் ஆக்சிஜன், 3 மோல்கள் நைட்ரஜன், 5 மோல்கள் கார்பன் டையாக்சைடு உள்ளன. அவற்றின் பகுதி அழுத்தங்கள் யாவை?

தீர்வு:

ஆக்ஸிஜனின் மோல் எண்ணிக்கை, n_{O_2} = 2.0

நைட்ரஜனின் மோல் எண்ணிக்கை, n_{N_2} = 3.0

கார்பன்டையாக்சைடின் மோல் எண்ணிக்கை n_{CO_2} = 5.0

வாயுக்களின் மொத்த மோல் எண்ணிக்கை n = 2.0+ 3.0 + 5.0 = 10.0.

வெப்பநிலை T = 300K.

வாயுக்களின் கன அளவு V = 10 டெமீ³

வாயு மாறிலி R = 8.314 (k Pa) dm3 k^{-1} mol^{-1}

இம்மதிப்புகளை வாயுச் சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்,

PV = nRT.

P = nRT/V

வாயுக்களின் மொத்த அழுத்தம்

$$= \frac{10 \times 8.314 \times 300}{10}$$

= 2494.2 kPa.

ஆக்ஸிஜனின் மோல்பின்னம் x_{O_2}

$$= \frac{2.0}{10.0} = 0.2$$

நைட்ரஜன் மோல் பின்னம் x_{N_2}

$$= \frac{3.0}{10.0} = 0.3$$

கார்பன் டையாக்சைடின் மோல்பின்னம் x_{CO_2}

$$= \frac{5.0}{10.0} = 0.5$$

பகுதி அழுத்தம் = மொத்த அழுத்தம் X மோல் பின்னம்.

ஆக்ஸிஜனின் பகுதி அழுத்தம் = 0.2 × 2494.2
= 498.84 kPa

நைட்ரஜனின் பகுதி அழுத்தம் = 0.3 × 2494.2
= 738.26 kPa

கார்பன்டையாக்சைடின் பகுதி அழுத்தம் = 0.5 × 2494.2
= 1247.1 kPa.

III. ஹென்றி விதி

1. 20°C வெப்பநிலையிலும், 1.00 வளிமண்டல அழுத்தத்திலும் நீரில் தூய ஆக்ஸிஜனின் கரைதிறன் 1.38×10^{-3} மோல்/லி. 20°C வெப்ப நிலையிலும், 0.21 வ.ம. பகுதி அழுத்தத்திலும் ஆக்ஸிஜனின் செறிவைக் கணக்கிடுக.

ஹென்றி விதிப்படி C = k P.

ஆக்ஸிஜனின் கரைதிறன் (செறிவு) C = 1.38×10^{-3} மோல்/லி.

அழுத்தம் P = 1 வ.ம அழுத்தம்

ஹென்றி விதி மாறிலி

$$K = \frac{C}{P}$$

$$= \frac{1.38 \times 10^{-3}}{1}$$

= 1.38 மோல்/லி/வ.ம அழுத்தம்

ஆக்ஸிஜனின் பகுதி அழுத்தம் = 0.21 வ.ம.அ.

ஆக்ஸிஜனின் செறிவு C = KP
= 1.38 × 0.21
= 2.9×10^{-4} மோல்/லி.

2. 20°C வெப்பநிலையில், நைட்ரஜனின் பகுதி அழுத்தம் 580 torr ஆக இருக்கும் போது, நீரில் அதனுடைய கரைதிறன் 0.0150 கி/லி. அதனுடைய பகுதி அழுத்தம் 800 torr ஆக இருக்கும் போது, 20°C வெப்ப நிலையில் அதனுடைய கரைதிறனைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு

ஒரு வாயு இருவேறு அழுத்தங்களில் இருவேறு செறிவுகளைப் பெற்றுள்ள போது, அவற்றிடையே உள்ள தொடர்புகள், ஹென்றி விதிப்படி,

$$\frac{C_1}{p_1} = k \qquad \frac{C_2}{p_2} \; ; = k.$$

இரு நிலைகளிலும் k யின் மதிப்பு ஒன்றே.

எனவே $\frac{C_1}{p_1} = \frac{C_2}{p_2}$

இவற்றுள் $C_1 = 0.0150$ கி/லி $C2 = ?$

$p_1 = 580$ torr $p_2 = 800$ torr.

$$\therefore \frac{0.0150}{580} = \frac{C_2}{800}$$

$$C_2 = \frac{0.0150 \times 800}{580}$$

$= 0.0207$ கி/லி.

அதாவது 800 torr அழுத்தத்தில் நீரில் நைட்ரஜனின் கரைதிறன் 0.0207 கி/லி ஆகும்.

வினாக்கள்

1. ஒரு திரவத்தில் வாயுவின் கரைதிறன் எவ்வாறு வெப்பநிலையையும் அழுத்தத்தையும் சார்ந்துள்ளது?

2. சீர்மைக் கரைசல்களுக்கான ரௌல்ட் விதியைக் கூறுக.

3. ஃபீனால் - நீர் அமைப்பினைத் தகுந்த படத்துடன் விளக்குக.

4. கொதிநிலை மாறாக் கலவைகள் என்றால் என்ன? இரு எடுத்துக்காட்டுகள் தருக.

5. நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலை என்றால் என்ன?

6. கரைசல்களின் செறிவுகள் எவ்வாறு குறிப்பிடப்படுகின்றன?

7. ஹென்றி விதியைக் கூறுக.

8. சிறு குறிப்பு வரைக:
   i) புன்சன் உறிஞ்சுதல் குணகம்
   ii) கோனோவாலஃப் விதி
   iii) கரைதிறன் வளைகோடுகள்.

9. திரவங்களில் திண்மங்கள் கரையும் செயலை வெப்பநிலை எவ்வாறு பாதிக்கிறது?

10. "முனைவு கொள்ளும் சேர்மங்கள் முனைவுடைய கரைப்பான்களில் கரையும்; முனைவடையாத சேர்மங்கள் முனைவடையாத கரைப்பான்களில் கரையும்". - விளக்குக.

11. காரணம் கூறுக:

   i) NaCl உப்பு நீரில் கரையும்; $BaSO_4$ கரையாது.
   ii) CsCl உப்பை விட LiCl குறைவான கரைதிறன் உடையது.

12. சீர்மைக் கரைசல்கள் என்றால் என்ன?

13. சீர்மைக் கரைசல்களுக்கான ரௌல்ட் விதியை எடுத்துரைக்கவும்.

14. சீர்மைக் கரைசல்களுக்கும் சீர்மையற்ற கரைசல்களுக்கும் ஆவியழுத்தமும் கொதிநிலையும் எவ்வாறு இயைபு மாற்றத்தால் மாற்றமடைகின்றன என்பதைத் தக்க வரைபடங்களுடன் விளக்குக.

15. 'ஒரு குறிப்பிட்ட கனஅளவுள்ள கரைப்பானில் கரைந்துள்ள வாயுவின் கனஅளவு, அழுத்தத்தைச் சார்ந்திராது' என்பதை நிறுவுக.

16. முற்றிலும் கலக்கும் திரவ இணைகளுள் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் முழுவதுமாகப் பிரித்தெடுக்கக் கூடிய திரவ இணைகள் யாவை?

17. ஃபீனால் - நீர் அமைப்பின் நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலையை மாசுகள் எவ்வாறு பாதிக்கின்றன?

18. நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தலின் அடிப்படைத் தத்துவத்தை விளக்குக.

19. ஒரு கரிமச் சேர்மத்தின் மூலக்கூறு எடை, நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தலின் மூலம் எவ்வாறு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது?

20. "ஒரு கரைசலில், ஒரு குறிப்பிட்ட செறிவுகளின் விரிபரப்பினுள், கரை பொருள் விதியையும், கரைப்பான் ரவுல்ட் விதியையும் பின்பற்றும்" - எவ்வாறு?

கணக்குகள்

1. ஒன்றுடன் ஒன்று கலவாத நைட்ரோ பென்சீன் (மூலக்கூறு எடை 123) நீர் கலவை 760 மி.மீ அழுத்தத்தில் 99°C வெப்பநிலையில் கொதிக்கிறது. 99°C வெப்பநிலையில் தூய நீரின் ஆவி அழுத்தம் 733 மி.மீ வடிநீரின் எடை விகிதத்தைக் கணக்கிடுக.

(விடை: $C_6H_5NO_2 : H_2O = 1 : 3.97$)

2. ஒரு வளிமண்டல அழுத்தத்திலும், 99.2°C வெப்பநிலையிலும் $C_6H_5NO_2$ நீராவியால் காய்ச்சி வடிக்கப்படும் 100 கி நைட்ரோ பென்சீனைக் காய்ச்சி வடிக்கத் தேவையான நீராவியின் எடை என்ன? (99.2°C வெப்பநிலையில் நீரின் ஆவி அழுத்தம் 739 மி.மீ Hg.)

(விடை: 515 கி)

3. 95°C வெப்பநிலை புரோமோ பென்சீன், நீர் ஆகியவற்றின் ஆவியழுத்தங்கள் முறையே 125 மி.மீ, 635 மி.மீ ஆகும். 95°C வெப்பநிலையில் இரு திரவங்களின் கலவையைக் காய்ச்சி வடித்தால், வடிநீரில் 100கி புரோமோ பென்சீனும் 58கி நீரும் உள்ளன. புரோமோ பென்சீனின் மூலக்கூறு எடை என்ன?

(விடை: 157.5)

4. 3.0கி. எடையுள்ள ஒரு கரைபொருள் (மூலக்கூறுநிறை = 60கி/மோல்) 100கி கரைப்பானில் கரைந்துள்ள கரைசலின் மோலாலிட்டி என்ன?

(விடை: 0.5M)

5. KCl நீர்க்கரைசலில் 7.45கி உப்பு 100கி கரைசலில் கரைந்துள்ளது. கரைசலின் மோலாலிட்டி என்ன?

(விடை: 1.0M)

6. தூய CCl_4 (மூலக்கூறு நிறை 154), $SnCl_4$ (மூலக்கூறு நிறை = 170) ஆகியவற்றின் ஆவியழுத்தங்கள், 25°C வெப்பநிலையில் முறையே 114.9, 238.3மி.மீ ஆகும். இவை சீர்மைத் தன்மையுடனிருந்தால், 10கி CCl_4 15கி $SnCl_4$ கலந்த கலவையின் மொத்த ஆவியழுத்தம் என்ன?

(விடை: 185.98 mm)

திருமதி. சுதா சௌந்திர பாண்டியன்

17. நீர்த்த கரைசல்களும் தொகைசார் பண்புகளும்
(Dilute Solutions and Colligative Properties)

நீர்த்த கரைசல்கள்

மிக அதிகமான அளவு கரைப்பானில் மிகக்குறைந்த அளவு கரைபொருள் கரைந்து உண்டான கரைசல் நீர்த்த கரைசல் எனப்படும். இந்த வகைக் கரைசல்கள் சீர்மைக் கரைசல்களை ஒத்த நடப்பினைக் காட்டுகின்றன. இவை சீர்மைக் கரைசல்களுக்கான ரௌல்ட் விதிக்குக் கட்டுப்படுகின்றன.

நீர்த்த கரைசல்களின் தொகைசார் பண்புகள்

ஒரு குறிப்பிட்ட பருமனுள்ள கரைப்பானில் கரைந்துள்ள கரைபொருளின் துகள்களின் எண்ணிக்கையை மட்டுமே பொருத்து அமையக்கூடியதும், துகள்களின் இயல்பு, பொருண்மை, பருமன் ஆகியவற்றைப் பொருத்து அமையாததும் ஆகிய கரைசலின் பண்புகள் தொகைசார் பண்புகள் எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, நீர்த்த கரைசலின் கீழ்க்கண்ட பண்புகள் தொகைசார் பண்புகள் ஆகும்.

அ) ஆவியழுத்தக் குறைவு
ஆ) கொதிநிலை ஏற்றம்
இ) உறை நிலைத்தாழ்வு
ஈ) சவ்வூடு பரவலழுத்தம்

கரைசல் நீர்த்ததாக இருக்கும் போதுதான் இந்தப் பண்புகளைக் கரைசலின் செறிவுடன் தொடர்பு படுத்த முடியும். ஒரு கரைசல் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு நீர்த்ததாக அமைகிறதோ, அவ்வளவுக்கவ்வளவு சீர்மைத் தன்மையை அணுகும்; நீர்த்த கரைசல்களின் விதிகளுக்குக் கட்டுப்படும்.

ஆவியழுத்தக் குறைவு (Lowering of Vapour Pressure)

குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையிலுள்ள, ஒரு ஆவியாகாத கரைபொருளைக் கொண்ட கரைசலில் உள்ள ஒரு கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் (p) அதே வெப்பநிலையிலுள்ள தூய கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தத்தை (p^0) விடக்குறைவாக இருக்கும். அதாவது $p^0 > p$. $p^0 - p$ என்பது ஆவியழுத்தக்குறைவு எனப்படுகிறது.

ஒரு கரைசலினுடைய ஆவி அழுத்தக் குறைவிற்கும், அக்கரைசலிலுள்ள ஆவியாகாத கரைபொருளின் மோல் பின்னத்திற்குமுள்ள தொடர்பை ரௌல்ட் விதி கொடுக்கிறது.

ரௌல்ட் விதியின்படி, ஒரு சீர்மைக் கரைசலிலுள்ள ஒரு கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் p_1 என்பது கீழ்க்கண்ட தொடர்பால் பெறப்படுகிறது.

$$p_1 = x_1 p_1^0$$

p_1^0 என்பது தூய கரைப்பானின் ஆவியழுத்தம். x_1 என்பது கரைசலிலுள்ள கரைப்பானின் மோல் பின்னம் கரைபொருளின் மோல் பின்னம் x_2 எனில்

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$x_1 = 1 - x_2$$

$$p_1 = (1 - x_2)\, p_1^0$$

$$\frac{p_1}{p_1^0} = 1 - x_2$$

$$x_2 = 1 - \frac{p_1}{p_1^0} = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}$$

இங்கு $\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}$ என்பது ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைவு எனப்படும். எனவே, ரௌல்ட் விதியைக் கீழ்க்கண்டவாறும் வரையறுக்கலாம்.

"ஒரு கரைசலினுடைய ஒப்பு ஆவியழுத்தக்குறைவு அக்கரைசலிலுள்ள கரைபொருளின் மோல் பின்னத்திற்குச் சமமாகும். "

தூய கரைப்பானின் ஆவியழுத்தம் p^0 எனவும், கரைசலின் ஆவி அழுத்தம் p எனவும் உள்ள நீர்த்த கரைசலின் ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைவு வருமாறு.

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$= \frac{\frac{W_2}{M_2}}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2}}$$

எனவே, ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைவைச் சோதனை மூலம் கண்டறிந்து, கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடையை கணக்கிடலாம். கரைசல் மிக நீர்த்ததாக இருந்தால் பகுதியிலுள்ள (Denominator) கரைபொருளின் மோல்களின் எண்ணிக்கையை (n_2) கரைப்பானின் மோல்களின் எண்ணிக்கையுடன் (n_1) ஒப்பிடில் புறக்கணிக்கத்தக்கது. எனவே,

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{W_2}{M_2} \times \frac{M_1}{W_1}$$

இங்கு W_1 = கரைப்பான் எடை

W_2 = கரைபொருள் எடை

M_1 = கரைப்பான் மூலக்கூறு எடை

M_2 = கரைபொருள் மூலக்கூறு எடை

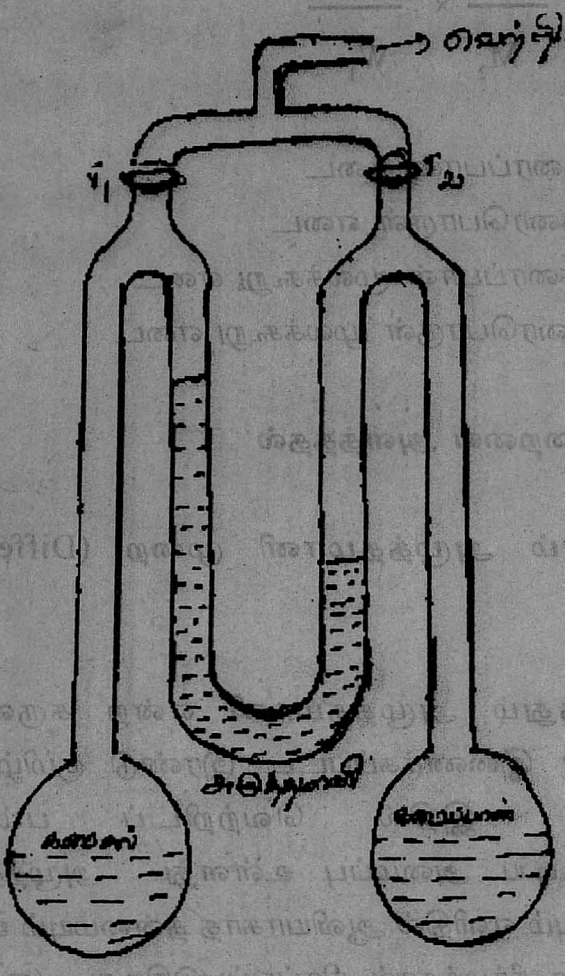
ஆவி அழுத்தக்குறைவை அளத்ததல்

1) வேறுபடுத்தும் அழுத்தமானி முறை (Differential Manometer)

வேறுபடுத்தும் அழுத்தமானி என்ற கருவி ஓர் அழுத்தமானியுடன் இணைக்கப்பட்ட இரண்டு குமிழ்களால் (bulbs) ஆனது. இதில் வெற்றிடப் பம்புடன் இணைக்கப்படக்கூடிய அமைப்பு உள்ளது. அழுத்தமானி குறைந்த அடர்த்தியும் எளிதில் ஆவியாகாத தன்மையும் உடைய ஒரு பொருத்தமான நீர்மத்தால் நிரப்பப்படுகிறது. (எ. கா β. புரோமோ நாஃப்தலின்) குமிழ்களில் ஒன்றில் தூய கரைப்பானும், மற்றொன்றில் கரைசலும் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றன.

இந்த அமைப்பு ஒரு கண்ணாடியால் ஆன மாறா வெப்பநிலைத் தொட்டியில் வைக்கப்பட்டு, ஒரு குறிப்பிட்ட, மாறாத வெப்பநிலையிலிருக்கும்படி செய்யப்படுகிறது.

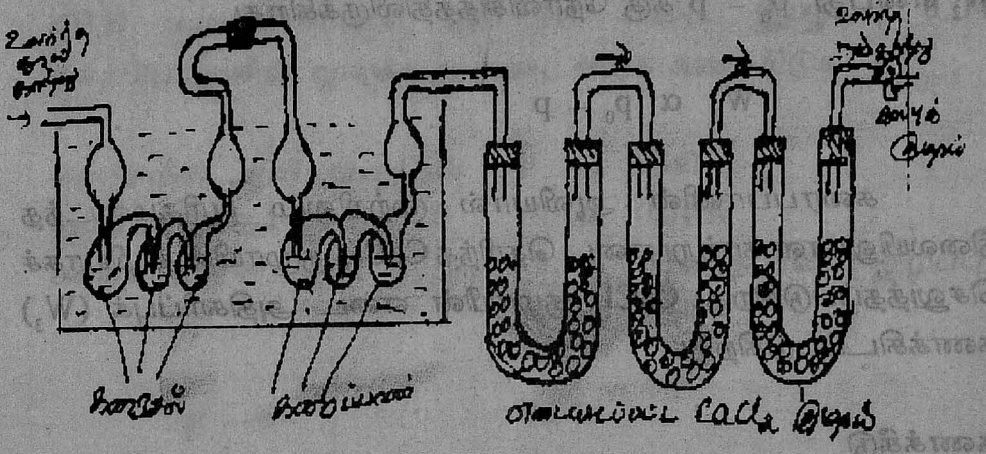
திறப்புகள் T_1, T_2 இரண்டும் திறக்கப்பட்டு, அழுத்தமானி வெற்றிடப்பம்புடன் இணைக்கப்படுகிறது. உள்ளிருக்கும் காற்று



சிறிது சிறிதாக நீக்கப்படுகிறது. இறுதியில் திறப்புக்கள் மூடப்படுகின்றன. அழுத்தமானியின் இருபுறமும் நிற்கும் நீர்ம மட்டங்களுக்கிடையே உள்ள வேறுபாடு நகரும் தொலை நோக்கி (travelling micorncope) மூலமாக நோக்கி, அளந்து குறிக்கப் படுகிறது. இந்த அளவு, தூய கரைப்பானின் ஆவியழுத்தத்திற்கும், கரைசலின் ஆவி அழுத்தத்திற்குமிடையே உள்ள வேறுபாட்டைத (po – p) தருகிறது.

2 ஆஸ்வால்ட் – வாக்கர் இயக்கமுறை (Ostwalds and Walker Dynamic Method)

இந்த முறையில் பயன்படும் கருவியின் அமைப்பு இரு குழு குடுவைகளால் ஆனது. ஒரு குழு குடுவைகள் (set of bulbs) பாதியளவு கரைசலால் நிரப்பப்பட்டு, எடை காணப்படுகிறது. இது போல மற்றொரு குழு குடுவைகள் பாதியளவுக்குத் தூய கரைப்பானால் நிரப்பப்பட்டு எடை காணப்படுகிறது.



இரண்டு குழு குடுவைகளும் ஒன்றுடன் ஒன்று இணைக்கப்பட்டுகின்றன. கரைப்பான் குழு குடுவைகள் எடையிடப்பட்ட நீரற்ற $CaCl_2$ குழாய்களுடன் இணைக்கப் படுகின்றன. இத்துடன் ஒரு காப்புக்குழாய் பொருத்தப்படுகிறது.

உலர்ந்த தூய காற்று முதலில் கரைசல் வழியாகச் செலுத்தப்படுகிறது. இக்காற்று கரைசலிலுள்ள கரைப்பான் ஆவியால் பூரிதம் அடைகிறது. இதன் ஆவி அழுத்தம் pஆக

உயர்கிறது. இந்நிகழ்ச்சியால் கரைசலால் இழக்கப்படும் கரைப்பானின் எடையும் (W_1) கரைசலின் ஆவி அழுத்தமும் ஒன்றிற்கொன்று நேர் விகிதத்தில் அமைகின்றன.

$$W_1 \alpha p$$

ஆவி அழுத்தம் p ஆகும் வரை பூரிதமாக்கப்பட்ட காற்று அடுத்து தூய கரைப்பான் (ஆவி அழுத்தம்P_0) வழியாகக் குமிழியிடப்படுகிறது. கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் கரைசலின் ஆவியழுத்தத்தை விட அதிகமாக இருப்பதால், காற்று மேலும் கரைப்பான் ஆவியால் ஆவி அழுத்தம் p_0 ஆகும்படி பூரிதம் அடைகிறது. இந்நிகழ்ச்சியால் கரைப்பானின் எடை இழப்பு W_2 என்பது $p_0 - p$ க்கு நேர்விகிதத்திலிருக்கிறது.

$$W_2 \alpha p_0 - p$$

கரைப்பானின் ஆவியால் முற்றிலும் பூரிதமடைந்த நிலையிலுள்ள காற்று எடை தெரிந்த $CaCl_2$ குழாயின் வழியாகச் செலுத்தப்படுகிறது. $CaCl_2$ குழாயின் எடை அதிகரிப்புக் (W_3) கணக்கிடப்படுகிறது.

கணக்கீடு

கரைசலில் ஏற்படும் எடை இழப்பு α p

கரைப்பானில் ஏற்படும் எடையிழப்பு α $p^0 - p$

கரைசல், கரைப்பான் ஆகியவற்றில் ஏற்படும் மொத்த எடையிழப்பு } = $CaCl_2$ குழாயில் ஏற்படும் எடை அதிகரிப்பு

$CaCl_2$ குழாயில் ஏற்படும் எடை அதிகரிப்பு, $W_3 \alpha p^0$

∴ ஒப்பு ஆவியழுத்தக்குறைவு $\left\{\frac{p^0 - p}{p^0}\right\}$ = $\frac{\text{கரைப்பானின் எடைகுறைவு}}{CaCl_2 \text{ குழாயில் எடை அதிகரிப்பு}}$

$$= \frac{W_2}{W_3}$$

மாதிரிக்கணக்கு

உலர்ந்த, தூய காற்று முதலில் 5கி. கரைபொருள் 80 கி. நீரில் கரைக்கப்பட்ட கரைசல் வழியாகவும், பின்னர் தூய நீர் வழியாகவும் செலுத்தப்படுகிறது. கரைசலிலேற்படும் எடையிழப்பு 2.5கி. கரைப்பானில் ஏற்படும் எடை இழப்பு 0.04கி கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடுக.

கரைசலின் ஆவி அழுத்தம் $P \alpha 2.5$கி

ஆவி அழுத்தக் குறைவு $P_0 - P \alpha 0.04$ கி

கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் $P_0 \alpha$ மொத்த எடை இழப்பு

$P_0 \alpha 2.54$

∴ $\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{0.04}{2.54}$

$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{W_2}{M_2} \times \frac{M_1}{W_1}$

$\frac{0.04}{2.54} = \frac{5 \times 18}{M_2 \times 80}$

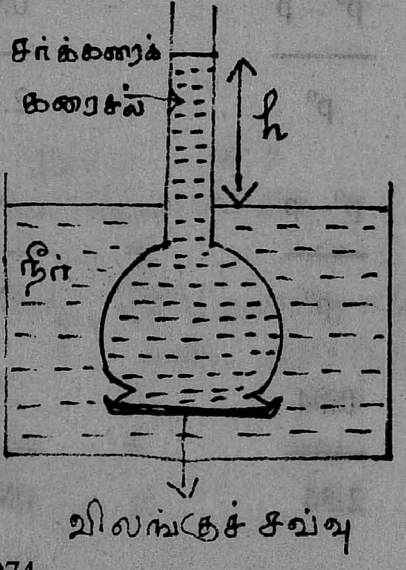
$$\therefore M_2 = \frac{5 \times 18 \times 2.54}{0.04 \times 80} = 71.43 \text{ கிராம் / மோல்}$$

∴ கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை = 71.43

சவ்வூடு பரவலழுத்தம் (Osmotic Pressure)

ஊற்று புனல் ஒன்றின் வாயை ஒரு விலங்குச் சவ்வினால் நன்றாகக் கட்டி, அந்த புனலினுள் சர்க்கரைக் கரைசலை ஊற்றி படத்தில் காட்டியப்படி நீர்த்தொட்டியில் அமிழ்த்தி வைக்க வேண்டும். சில வினாடிகளில் நீர் விலங்குச் சவ்வின் வழியே உட்புகுந்து சர்க்கரைக் கரைசலை அடைகிறது. இதனால் புனல் காம்பிலுள்ள திரவத்தின் மட்டம் உயர்ந்து கொண்டே செல்கிறது. திரவத்தின் நீர்மட்டம் உயர்வதால், குழாயிலுள்ள நீர்நிலையழுத்தம் (hydrostatic pressure) உயர்ந்து கொண்டே செல்கிறது. அந்த அழுத்தம் ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையை அடைந்ததும் அதன் பின்னர் புனல் காம்பினுள் திரவ மட்டம் உயர்வதில்லை.

விலங்குச் சவ்வு ஒரு கூறுபுக விடும் சவ்வாக (Semi permeable membrane) செயல்படுகிறது. அது நீர் மூலக்கூறுகளை மட்டும் அதன் வழியே ஊடுருவ அனுமதிக்கிறது அதாவது, சர்க்கரை மூலக்கூறுகளை அனுமதிப்பதில்லை.



"ஒரு நீர்மம் தன்னிச்சையாக ஒரு-கூறு புகவிடும் சவ்வின் வழியாகத் தூய நீருள்ள பக்கத்திலிருந்து அல்லது (குறைந்த செறிவுக் கரைசலுள்ள பக்கத்திலிருந்து) அதிகச் செறிவுக் கரைசலுள்ள பக்கத்திற்கு ஊடுருவிச் செல்வது சவ்வூடு பரவல் எனப்படும்."

சவ்வூடு பரவுதலுக்கும், விரவுதலுக்குமுள்ள வேறுபாடு

சவ்வூடு பரவுதல்ஃ (osmosis)	விரவுதல் (Diffuaion)
1. கரைப்பான் மூலக்கூறுகள் ஒருகூறுபுகவிடும் சவ்வின் வழியாக கரைசல் பகுதிக்குள் ஊடுருவுகின்றன.	இம்முறைக்கு ஒருகூறுபுகவிடும் சவ்வு தேவையில்லை. இங்கு கரைபொருள், கரைப்பான் ஆகிய இரண்டின் மூலக்கூறு-களுமே இடம் பெயர்கின்றன.
2.குறைந்த செறிவுள்ள கரை சலிலிருந்து கரைப்பான் மூலக்கூறுகள் அதிகச் செறிவுள்ள கரைசலுக்குள் இடம் பெயர்க்கின்றன	செறிவு அதிகமுள்ள பகுதியிலில் இருந்து, கரைசலானது செறிவு குறைவான பகுதிக்குச் சமச்செறிவு வரும் வரை இடம்பெயர்க்கின்றன

சவ்வூடுபரவலழுத்தம்

"ஒருகூறு புகவிடும் சவ்வினால் பிரிக்கப்பட்டிருக்கையில் தூய கரைப்பான் கரைசலுக்குள் பாய்வதைத் தடுக்க கரைசல்மீது ஏற்படுத்த வேண்டிய அதிகப்படியான அழுத்தம் சவ்வூடு பரவலழுத்தம் எனப்படும்."

கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் கரைசலின் ஆவி அழுத்தத்தை விட அதிகம். எனவே சமநிலை எய்தும் பொருட்டு

கரைப்பானின் ஆவி சவ்வின் வழியாக ஊடுருவி கரைசலின் பக்கம் செல்லும். இவ்வாறு செல்வதை கரைசலின் பக்கம் அழுத்தத்தை மிகுதிப்படுத்தி, கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தத்திற்குச் சமமாகும்படி செய்து தடுக்கலாம். இப்படி மிகுதிப்படுத்தப்படும் அழுத்தம் சவ்வூடு பரவலழுத்தம் ஆகும். எனவே சவ்வூடு பரவலழுத்தத்தைக் கீழ்க்கண்ட வகையிலும் வரையறுக்கலாம்.

"கரைசலின் ஆவி அழுத்தத்தைக் கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தத்திற்குச் சமமாக்க, கரைசலின் மீது ஏற்படுத்தப்பட வேண்டிய அதிகப்படியான அழுத்தம் சவ்வூடு பரவலழுத்தம் எனப்படும்."

ஒரு கரைசலின் சவ்வூடு பரவலழுத்தம் வாயு அழுத்தத்தை ஒத்தது. இது கரைசலிலுள்ள கரைபொருளின் செறிவையும், கரைசலின் வெப்ப நிலையையும் பொருத்தது.

நீர்த்த கரைசல்கள் பற்றிய வாண்ட் ஹாஃப் கொள்கை
(Vant Hoff Theory of dilute solutions)

"வாண்ட் ஹாஃப் என்பவர் வாயுக்களின் பண்புகளும் நீர்த்த கரைசல்களின் பண்புகளும் இணையாக இருப்பதைக் கண்டார். அவர் தன்னுடைய ஆய்வின் முடிவுகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு நீர்த்த கரைசல்கள் பற்றிய ஒரு விதியினை வெளியிட்டார். அதன்படி, "ஒரு கரைசலின் சவ்வூடு பரவலழுத்தம் அந்தக் கரைசலிலுள்ள கரைபொருள் முழுவதும் கரைசலின் வெப்பநிலையில் வாயுவாக மாற்றப்பட்டு, வாயுவின் பருமன் கரைசலின் பருமனுக்குச் சமமாக இருக்கும் போது தோன்றும் அழுத்தத்திற்குச் சமமாகும்."

ஆய்வுகளின் முடிவுகளிலிருந்து, வாண்ட் ஹாஃப் பின்வரும் விதிகளை வருவித்தார்.

(1) நீர்த்த கரைசல்களுக்கான வாண்ட் ஹாஃப்-பாயில் விதி

மாறாத வெப்பநிலையில் ஒரு நீர்த்த கரைசலின் சவ்வூடு பரவலழுத்தம் (π) கரைசலின் பருமனுக்கு (V) எதிர் விகிதத்திலும், கரைசலின் செறிவுக்கு (C) நேர்விகிதத்திலும் இருக்கும்.

$$\pi \alpha \frac{1}{V} \alpha c$$

அல்லது πV = மாறிலி

(2) நீர்த்த கரைசல்களின் வாண்ட் ஹாஃப்-சார்லஸ் விதி

மாறாத செறிவுள்ள கரைசலின் சவ்வூடு பரவலழுத்தம் (π) அதன் தனி வெப்ப நிலைக்கு (T) நேர் விகிதத்திலிருக்கும்.

$$\pi \alpha T$$

அல்லது $\frac{\pi}{T}$ = மாறிலி

(3) நீர்த்த கரைசல்களின் வாண்ட் ஹாஃப் அவோகாட்ரோவிதி

ஒரே மேலார் செறிவுள்ள வெவ்வேறு கரைபொருட்கள் கரைந்து உண்டான கரைசல்களின் சவ்வூடு பரவலழுத்தங்கள் ஒன்றுக்கொன்று சமமாக இருக்கின்றன.

$$\therefore \pi \alpha n$$

இங்கு n = மோல்களின் எண்ணிக்கை/லிட்டர்.

(4) நீர்த்த கரைசல்களின் பொதுச் சமன்பாடு

மேற்கூறிய மூன்று விதிகளையும் உள்ளடக்கிக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டை வருவிக்கலாம்.

$$\pi \propto \frac{nT}{V}$$

அல்லது $$\pi = \frac{RnT}{V}$$

$$\pi V = nRT$$

இது பொது வாயுச் சமன்பாட்டை ஒத்திருக்கிறது. இதிலுள்ள R ன் மதிப்பு, வாயு மாறிலியின் மதிப்பே ஆகும்.

சவ்வூடு பரவலழுத்தமும் மூலக்கூறு எடையும்

நீர்த்த கரைசலின் பொதுச் சமன்பாடு,

$$\pi v = nRT$$

இங்கு n என்பது கரைபொருளின் மோல்களின் எண்ணிக்கை.

$$\therefore \pi v = \frac{W_2}{M_2} RT$$

π ,V, w_2, T ஆகியவற்றின் மதிப்புக்கள் தெரிந்தால் கரை பொருளின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடலாம்.

$$M_2 = \frac{W_2 RT}{\pi v}$$

குறிக்கோள்நிலைக் (சீர்மைக்) கரைசல்களின் ஊடு பரவலழுத்தத்தை ஆவி அழுத்தக் குறைவுடன் தொடர்பு படுத்தும் சமன்பாட்டினை வெப்ப இயக்கவியலின் உதவியுடன் வருவித்தல்.

மாறா வெப்பநிலையில் ஒரு வளிமண்டல அழுத்தத்தில் தூய கரைப்பானின் வேதி அழுத்தம் (μ_0) கரைசலின் வேதி அழுத்தத்தை (μ) விட அதிகமாக இருக்கும். கரைசலையும் கரைப்பானையும் ஒருகூறு புகவிடும் சவ்வினால் பிரிக்கும் போது கரைப்பான் மூலக்கூறுகள் கரைசலினுள் புகுவதைத் தடுக்க கரைசல் பகுதியில் அதிகப்படியான அழுத்தத்தை உண்டாக்க வேண்டும். கரைப்பான் பகுதியில் அழுத்தம் 1 வ.ம. அழுத்தமாகவும் கரைசல் பகுதியில் (1+π) வ.ம. அழுத்தமாகவும் இருக்கும்போது, அமைப்பு சமஊடு பரவலழுத்தத்தைப் பெற்றிருக்கும். எனவே கரைசலின் வேதி அழுத்தம் μ லிருந்து $\mu + \Delta\mu$ ஆக அதிகரிக்கிறது.

$$\therefore \mu^\circ = \mu + \Delta\mu.$$

$$\mu^\circ - \mu = \Delta\mu \qquad \ldots\ldots (1)$$

வெப்ப இயக்கவியல் சமன்பாட்டின்படி,

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \qquad \ldots\ldots (2)$$

இங்கு a என்பது கரைசலில் கரைப்பானின் செயல்படு திறனாகும். சமன்பாடு 1 மற்றும் 2 லிருந்து

$$\Delta\mu = - RT \ln a \text{ என எழுதலாம்}$$

சீர்மைக்கரைசல்களுக்கு, $a = \dfrac{p}{p^0}$

இங்கு p - கரைசலின் ஆவி அழுத்தம்

p^0 - கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம்

$$\therefore \Delta\mu = -RT \ln \frac{p}{p^0}$$

$$= RT \ln p^0 / p \quad \ldots\ldots (3)$$

வெப்ப இயக்கவியலின்படி

$$d\overline{G} = \overline{V} dp$$

பகுதிமோலால் இயல்பு ஆற்றல் அளவு வேதி அழுத்தத்திற்குச் சமமாகும்.

$$\therefore d\mu = \overline{V}\, dp$$

இங்கு $\overline{V}$ என்பது கரைசலில் கரைப்பானின் பகுதி மோலால் கனஅளவு ஆகும். சமன்பாட்டைத் தொகைப்படுத்தினால்

$$\int_{\mu}^{\mu^1} d\mu = \int_{1}^{1+\pi} \overline{V}\, dp$$

$$\mu^1 - \mu = \overline{V}(1 + \pi - 1) = \overline{V}\,\Pi$$

$\therefore \Delta\mu = \overline{V}\,\Pi$ ..... என்று கிடைக்கும். இங்கு Π என்பது ஊடு பரவலழுத்தம்

$$\therefore \pi = \frac{\Delta\mu}{\overline{V}} = \frac{RT}{\overline{V}} \ln \frac{P^0}{P} \quad \ldots\ldots (4)$$

இது ஊடுபரவலழுத்தத்தையும் ஆவி அழுத்தத்தையும் தொடர்பு படுத்தும் சமன்பாடாகும். கரைசல் மிகவும் நீர்த்தாக இருப்பின், $\overline{V}$ ஐக் கரைப்பானின் மோலால் பருமனுக்குச் சமமாகக் கொள்ளலாம்.

$$\therefore \pi = \frac{RT}{V^0} \ln \frac{p^0}{p} \quad \ldots\ldots(5)$$

ஊடுபரவலழுத்தத்திற்கான வாண்ட்ஹாஃப் சமன்பாடு

குறிக்கோள் நிலைக் கரைசல்களுக்கான ரௌல்ட்ஸ் விதிப்படி,

$$\frac{p}{p_0} = x_1 = 1 - x_2$$

சமன்பாடு 5 ன் படி

$$\Pi V^0 = RT \ln \frac{p'}{p} = - RT \ln \frac{p}{p^0}$$

$$= - RT \ln (1 - x_2)$$

$$= - RT (- x_2) \quad (\because \ln 1 - x_2 = - x_2)$$

$$= RT x_2$$

$$= \frac{RT n_2}{n_1 + n_2} = \frac{RT n_2}{n_1}$$ (கரைசல் மிக நீர்த்தாக இருப்பதால்)

$$\Pi V^0 n_1 = RTn_2$$

இங்கு $n_1 V^0$ என்பது n_2 மோல் கரைபொருள் கரைந்துள்ள மொத்தக் கரைப்பானின் கன அளவு. இதனை V எனக் கொள்ளலாம்.

n மோல் கரைபொருளுக்கு

$$\pi v = nRT$$

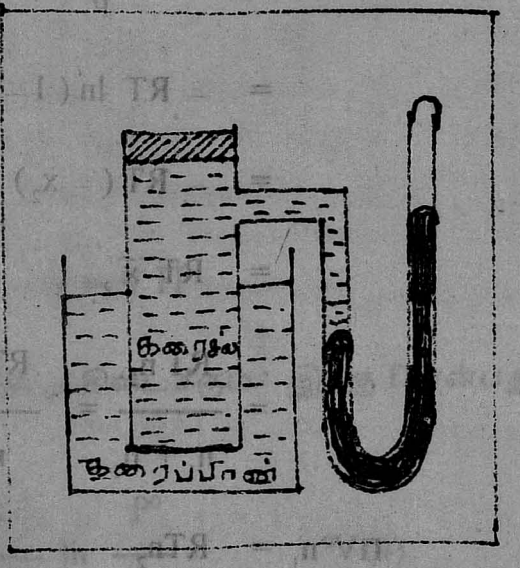
$$\pi = \frac{n}{v} RT = CRT$$

$\boxed{\pi = CRT}$ இது வாண்ட்ஹாஃப் ஊடுபரவலழுத்தச் சமன்பாடு என்றழைக்கப்படும்.

சவ்வூடுபரவலத்தத்தை அளவிடல்

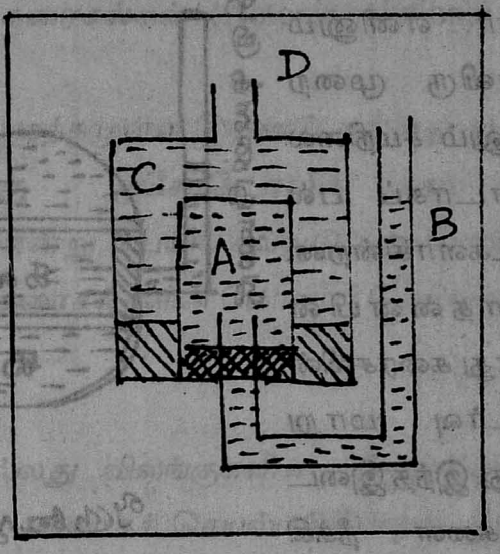
1). ஃபெஃப்பர் முறை (Pfeffer method)

காப்பர் ஃபெரிரோ சயனைடு படிந்துள்ள ஒரு நுண்துளைப் பாண்டம் எடுத்துக் கொள்க. பாண்டத்தில் சவ்வூடு பரவலழுத்தம் கண்டுபிடிக்கப்பட வேண்டிய கரைசலை எடுத்துக் கொள்க. பாண்டத்தைக் கரைப்பானில் அமிழ்த்துக.



நுண்துளைப் பாண்டத்தில் உள்ள பக்கக் குழாய் ஓர் அழுத்தமானியுடன் இணைக்கப்படவேண்டும். அழுத்தமானியில் பதிவாகக் கூடிய அழுத்த உயர்வு சவ்வூடு பரவலழுத்தத்தைக் குறிக்கிறது.

2.) மோர்ஸ் மற்றும் ஃப்ரேசர் முறை (Morse and Frazer method)

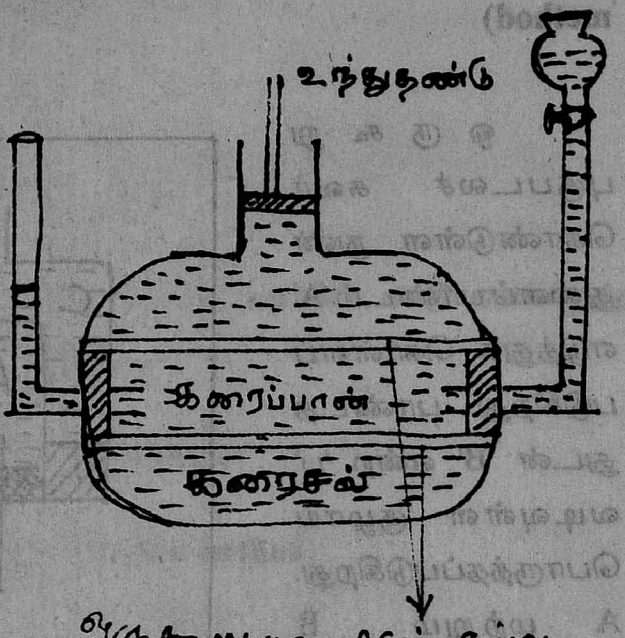


ஒரு கூறு புகுபடலச் சுவர் கொண்டுள்ள நுண் துளைப் பாண்டம் 'A' எடுத்துக் கொள்ளப் படுகிறது. பாண்டத் துடன் 'B' என்ற 'ப' வடிவுள்ள குழாய் பொருத்தப்படுகிறது. A மற்றும் B ஆகியவை நீரினால் நிரப்பப் பட்டுள்ளன. 'A' என்ற பாண்டத்தைச் சுற்றியுள்ள 'C' என்ற வெண்கல உருளையில் கரைசல் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. 'D' என்ற முனை ஓர் அழுத்தமானியுடன் இணைக்கப்படுகிறது.'A'லி ருந்து'C'க்குக் கரைப்பான் செல்லும். எனவே அழுத்தமானியில் அழுத்தம் உயர்கிறது. இந்த அழுத்த உயர்வே சவ்வூடு பரவலழுத்தமாகும்.

பெர்க்லி – ஹார்ட்லி முறை (Berkley and Hartly's method)

ஃபெஃப்பர் முறையில் காப்பர் ஃபெர்ரோ சயனைடு படிந்துள்ள நுண்துளைப் பாண்டத்தில் கரைசல் எடுத்துக் கொள்ளப்படுவதால், கரைப்பான் கரைசலினுள் புகுந்து ஏற்படுத்தும் அழுத்தத்தால் சவ்வுப்படலம் சில வேளைகளில் கிழிந்து விடுகிறது. இதனைத் தவிர்க்க மோர்சும் பிரேசரும்

பாண்டத்தினுள் கரைப்பானை எடுத்துக் கொண்டனர். எனினும் இவ்விரு முறைகளிலும் சமநிலை உண்டாகப் பல நாட்களாகின்றன. சோதனையின் போது கரைசலின் அடர்வு மாறுகிறது. இந்த இடையூறுகளை நீக்கி பெர்க்லி, ஹார்ட்லி ஆகிய இருவரும் முற்றிலும் மாறு பட்ட முறையைக் கையாண்டனர்.



இம்முறையில் காப்பர்ஃபெர்ரோசயனைடு படிந்துள்ள ஒரு நுண்துளைப் பாண்டம் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. வெண்கல உருளை ஒன்று பாண்டத்தைச் சூழ்ந்துள்ளது. வெண்கல உருளையில் ஒரு பிஸ்டன் பொருத்தப்பட்டிருக்கும். நுண்துளைப் பாண்டத்தில் கரைப்பானும், வெண்கல உருளையில் கரைசலும் எடுத்துக்கொள்ளப் படுகின்றன. நுண்துளைப் பாண்டத்தில் வைக்கப்பட்டுள்ள நீர் ஒரு கூறுபுகு படலத்தின் வழியே கரைசலின் பக்கம் செல்ல முயல்கிறது. இதனால் நுண்துளைக் குழாய்க் காட்டியில் நீர்மட்டம் குறைய நேரிடும். இப்போது பிஸ்டனின் மீது தகுந்த அழுத்தம் கொடுத்து நுண்துளைக் குழாய்க்காட்டியில் உள்ள நீர்மட்டம் ஆரம்ப மட்டத்திலேயே இருக்குமாறு வழி செய்யப்படுகிறது. இவ்வாறு

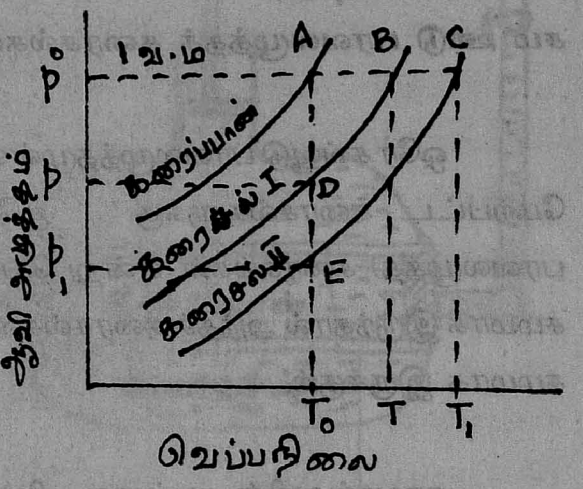
கொடுக்கப்படும் உச்சஅளவு அழுத்தமே கரைசலின் சவ்வூடு பரவலழுத்தமாகும்.

சம ஊடு பரவலழுத்தக் கரைசல்கள் (Isotonic solutions)

ஒரே சவ்வூடு பரவலழுத்தமுள்ள இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட கரைசல்களுக்கு ஐசோடோனிக் (சம ஊடு பரவலழுத்த) கரைசல்கள் என்று பெயர். சவ்வூடு பரவலழுத்தம் சமமாக இருந்தால் அந்தக் கரைசல்களின் மோலார் செறிவுகளும் சமமாக இருக்கும்.

தாவரங்களின் அல்லது விலங்குகளின் செல்சுவர்கள் ஓரளவு ஒருகூறு புகவிடும் சவ்வாகச் செயல்படுகின்றன. இந்தச் செல்களில் உப்புக்கள், சர்க்கரைகள் முதலிய பொருட்களின் கரைசல்கள் (சைட்டோபிளாசம்) அடங்கி இருக்கின்றன. செல்களை அவைகளிலுள்ள கரைசல்களின் ஊடுபரவ லழுத்தத்திற்குக் குறைவான ஊடுபரவலழுத்தக் கரைசல்களிலாவது நீரிலாவது அமுக்கி வைத்தால், நீர் வெளியிலிருந்து செல்லுக்குள் செல்வதால், செல் பருமன் சிறிதளவு அதிகரிக்கும், மாறாக மிக்க செறிவுள்ள கரைசலில் அவற்றை மூழ்க வைத்தால் செல்லிலி ருந்து நீர் வெளியேறி செல் சுருங்குகின்றது. செல்களின் இத்தன்மையைப் பயன்படுத்தி சமஊடுவலழுத்தக் கரைசல்களைத் தயாரிக்கலாம். மேலும் ஐசோடோனிக் கரைசல்களில் ஒரு கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தை அளந்து, மற்றவைகளும் இதே ஊடுபரவலழுத்தத்தைக் கொண்டவை எனக் கருதலாம். செல்களின் சுவர்கள் (சவ்வுகள்) ஒருகூறு புகவிடும் தன்மையை முற்றிலும் பெறாமலிருப்பதால், இது அவ்வளவு சரியான முறை என்று சொல்ல முடியாது.

கொதிநிலை உயர்வு (Elevation in boiling point)



எந்த வெப்ப நிலையில் ஒரு நீர்மத்தின் ஆவி அழுத்தம் வளி மண்டல அழுத்தத் திற்குச் சமமாகிறதோ, அந்த வெப்பநிலை அந்த நீர்மத்தின் கொதிநிலை எனப்படும். வளிமண்டல அழுத்தம் 760 மி.மீ. ஆக இருக்கும் போது அமை யும் கொதிநிலையானது இயல்பான கொதிநிலை எனப்படும்.

ஒரு கரைப்பானில் எளிதில் ஆவியுறாக் கரைபொருளைக் கரைப்பதால் கரைசலின் ஆவி அழுத்தம் குறைகிறது. எனவே கரைசலின் கொதிநிலை, கரைப்பானின் கொதிநிலையை விட அதிகரிக்கிறது. இது ஆவி அழுத்த வெப்பநிலை வரைகோட்டின் மூலம் தெளிவாகிறது. வரைபடத்தில் தூய கரைப்பான் மிக நீர்த்த கரைசல் I மற்றும் நீர்த்த கரைசல் II ஆகிய 3 ஆவியழுத்த வெப்பநிலைக் கோடுகள் உள்ளன. கரைப்பானின் கொதிநிலையான To வெப்பநிலையில் கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் Po ஆகவும், கரைசல் I ற்கு ஆவி அழுத்தம் P ஆகவும், கரைசல் II ற்கு ஆவி அழுத்தம் P^1 ஆகவும், உள்ளன. கரைசல் Iன் கொதிநிலை T ஆகவும், கரைசல் II ன் கொதிநிலை T_1 ஆகவும், உள்ளன. கரைசல் நீர்த்தாக இருப்பின் வளைகோடுகளை இணை கோடுகளாகக் கருதலாம். எனவே $\frac{AB}{AD} = \frac{AC}{AE}$ = மாறிலி இங்கு AB, AC ஆகியவை கொதிநிலை யிலேற்படும் உயர்வு AD, AE, ஆகியவை ஆவி அழுத்தத்திலேற்படும் குறைவு.

$$\therefore \quad \frac{T - T_o}{p^o - p} = \text{மாறிலி}$$

கொதிநிலையிலேற்படும் உயர்வும், ஆவி அழுத்தத்திலேற்படும் குறைவும் கரைபொருளின் அளவுடன் நேர்விகிதத்திலிருப்பது வரைப்படத்திலிருந்து தெளிவாகிறது.

$$\therefore \quad \frac{\Delta T}{P^o - P} = \text{மாறிலி: அல்லது } \Delta T \propto P^o - P$$

ரௌல்ட் விதிப்படி,

$$P^o - P = P^o \times \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2}$$

$$P^o - P \propto \frac{W_2}{W_1 M_2} \quad \text{(குறிப்பிட்ட கரைப்பானுக்கு } P^o, M_1 \text{ மாறிலிகள்)}$$

$$\therefore \Delta T \propto \frac{W_2}{W_1 M_2}$$

$$\text{அல்லது } \Delta T = \frac{K \times W_2 \times 1000}{1000 W_1 M_2}$$

$$\Delta T = K_b \times \frac{1000 W_2}{W_1 M_2} \left[\because \frac{K}{1000} = K_b \right]$$

இங்கு K_b - மோலால் கொதிநிலை உயர்வு மாறிலி

ΔT - கொதிநிலையில் ஏற்படும் உயர்வு

W_2 - கரைபொருளின் எடை

W_1 - கரைப்பானின் எடை

M_2 - கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை

கொதிநிலை உயர்வுக்கும் (ΔT), கரைபொருளின் மோல் பின்னத்திற்குமிடையே உள்ள தொடர்பை, வெப்ப இயக்கவியல் வழி வருவித்தல்.

கிளேப்பரான் - கிளாசியஸ் சமன்பாடு,

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

இந்தச் சமன்பாட்டில் T_1 மற்றும் T_2 விற்குப் பதிலாக முறையே கரைப்பானின் கொதிநிலை T_0ம் கரைசலின் கொதிநிலை Tம் பதிலீடு செய்யப்படுகின்றன. மேலும் P_2 மற்றும் P_1க்குப் பதிலாக முறையே TK வெப்பநிலையில் கரைசலின் ஆவியழுத்தமான P^0யின் மதிப்பும் T_0K வெப்பநிலையில் அதன் அழுத்தமான Pயின் மதிப்பும் பதிலீடு செய்யப்படுகின்றன.

$$\ln \frac{P^0}{P} = \frac{\Delta H_v}{R} \left[\frac{T - T_0}{T T_0} \right]$$

கரைசல் நீர்த்தாக இருக்குமாயின் Tம், T_0ம் கிட்டத்தட்ட சமமாகும் எனவே $T T_0 = T_0^2$.

$$\therefore \ln \frac{P^0}{P} = \frac{\Delta H_v}{R} \left[\frac{T - T_0}{T_0^2} \right]$$

$$= \frac{\Delta H_{\upsilon}}{R} \times \frac{\Delta T_b}{T_0^2} \quad \ldots\ldots (1)$$

ΔH_{υ} என்பது மோலார் ஆவியாதல் வெப்பம் மற்றும் ΔT_b என்பது கொதிநிலை உயர்வு.

ரௌல்ட் விதியிலிருந்து $\frac{p}{p^0} = x_1 = 1 - x_2$

எனவே சமன்பாடு 1ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்,

$$- \ln (1 - x_2) = \frac{\Delta H_V}{R} \frac{\Delta T_b}{T_0^2} \quad \ldots\ldots (2)$$

$- \ln (1 - x_2)$ விரிவு செய்யப்படுமாயின்

$$- \ln (1 - x_2) = x_2 + \frac{x_2^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \ldots\ldots$$

$= x_2$ (x_2 மிகச்சிறிய அளவினதாக இருப்பின்)

எனவே சமன்பாடு 2 ஐ

$$x_2 = \frac{\Delta H_V}{R} \frac{\Delta T_b}{T_0^2}$$ என எழுதலாம்.

அல்லது $\Delta T_b = \frac{R T_0^2 x_2}{\Delta H_{\upsilon}} \quad \ldots\ldots (3)$

கரைபொருளின் மோல் பின்னம் $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$

நீர்த்த கரைசலுக்கு,

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1} = \frac{W_2 M_1}{M_2 W_1}$$

$$\therefore \Delta T_b = \frac{W_2 M_1}{M_2 W_1} \times \frac{R T_0^2}{\Delta H_V} \quad \ldots\ldots (4)$$

$$= \frac{W_2}{M_2 W_1} \times \frac{R T_0^2}{L_V} \left[\because \frac{\Delta H_V}{M_1} = L_V \right]$$

lυ என்பது ஒரு கிராம் கரைப்பானின் உள்ளுறை ஆவியாதல் வெப்பம்.

$$\Delta T_b = \frac{1000 W_2}{M_2 W_1} \times \frac{R T_0^2}{1000\ l\upsilon} \quad \ldots\ldots (5)$$

ஒரு மோல் கரைப் பொருளை ($\frac{W_2}{M_2} = 1$) 1000 கிராம் கரைப்பானின் ($W_1 = 1000$) கரைத்தால்,

$$\Delta T_b = \frac{R T_0^2}{1000\ l\upsilon} = K_b$$

இந்நிலையில் கொதிநிலையில் ஏற்படும் உயர்வு மோலால் கொதிநிலை உயர்வு மாறிலி, K_b (Ebulioscopic constant) எனப்படும். இதனைக் கீழ்க்கண்டவாறு வரையறுக்கலாம்.

"ஒரு மோல் கரைபொருளை, 1000 கிராம் கரைப்பானில் கரைப்பதனால் கொதிநிலையிலேற்படும் உயர்வே, கரைப்பானின் மோலால் கொதிநிலை உயர்வு மாறிலியாகும்." எனவே சமன்பாடு 5ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

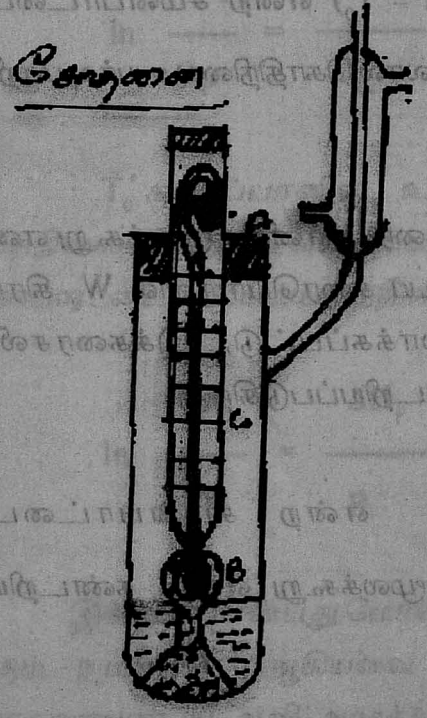
$$\Delta T_b = \frac{K_b \, 1000 \, W_2}{M_2 \, W_1} \quad \ldots\ldots (6)$$

சமன்பாடு 6ஐப் பயன்படுத்திக் கரைசலிலுள்ள கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடையைக் கீழ்க்கண்டவாறு கண்டுபிடிக்கலாம்.

$$M_2 = K_b \frac{1000 \, W_2}{\Delta T_b \, W_1}$$

சோதனை

காட்ரெல்முறை (Cottrell's Method)



கரைசலின் கொதி நிலையை அளப்பதற்கு வெப்பமானியைத் திரவத்தைத் தொடும்படி வைக்கவேண்டும். அதனால் திரவங்கள் மிகை வெப்பநிலையிலிருக்கும்போது (Super heating) முடிவு பிழைபட்டுவிடும். இந்தப் பிழை இல்லாமல் காட்ரெல் முறையில் கொதிநிலையை அளந்தறியலாம் படத்தில் காட்டியுள்ளபடி 'C' என்னும்

வெப்பமானியின் அடிக்குமிழ் கொதிக்கும் திரவத்தில்படாமல் திரவத்தளத்திற்கு மேலே வைக்கப்படுகிறது. கொதிகுழாயில் எடை தெரிந்த (W_1 கிராம்) கரைப்பான் முதலில் எடுத்துக் கொள்ளப் படுகிறது. சில பீங்கான் சில்லுகள் குழாயின் அடிப்பாகத்தில் இடப்பட்டு குழாய் சூடுபடுத்தப்படுகிறது. கரைசல் கொதிக்க ஆரம்பிக்கும் போது கொதிக்கும் நீர்மமும் ஆவியுமாக உள்ள கலவையைக் கவிழ்த்து வைக்கப்பட்டுள்ள புனல் (B) சேகரித்து பெக்மான் வெப்பமானி (W) யின் குமிழின் மேல் தெளிக்கிறது. இவ்வாறு கொதிக்கும் நீர்மத்தின் ஒரு மெல்லிய படலத்தால் வெப்பமானிக் குமிழ் சூழப்படுகிறது. இப்போது கொதிநிலை (T_0) குறிக்கப்படுகிறது. குழாய் அதனுள் உள்ள பொருட்களுடன் குளிர்விக்கப்படுகிறது. W_2 கிராம் மூலக்கூறு எடை M_2 தெரிந்த கரை பொருள் ஒன்று குழாயினுள் சேர்க்கப்படுகிறது. முன்னர் விவரித்தபடி கரைசலின் கொதிநிலை T நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. பின்னர் $K_b = \frac{M_2 \times W_1}{W_2 \times 1000} \times (T - T_0)$ என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திக், கரைப்பானின் மோலால் கொதிநிலை உயர்வு மாறிலி கண்டறியப்படுகிறது.

பின்னர் W_1 கிராம் தூய கரைப்பானில், மூலக்கூறு எடை (M_2) கண்டுபிடிக்கப்பட வேண்டிய கரைபொருளில் W_2 கிராம் எடையளவு சேர்த்துக்கரைசலாக்கப்பட்டு, இக்கரைசலின் கொதிநிலை முன்போலவே கண்டறியப்படுகிறது.

$M_2 = \frac{1000\ Kb\ W_2}{\Delta T_b\ W_1}$ என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திக் கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை கண்டறியப் படுகிறது.

உறைநிலைத் தாழ்வு

ஒரு கரைசலின் உறைநிலை அதன் தூய கரைப்பானின் உறைநிலையை விடக் குறைவு. இது ஆவி அழுத்தக் குறைவின் விளைவாகும். உறைநிலைத் தாழ்விற்கும் (ΔT_F) கரைபொருளின் மோல் பின்னத் (x_2) திற்குமிடையேயான தொடர்பை வெப்ப இயக்கவியல் உதவியுடன் வருவிக்கலாம். உறைநிலைத் தாழ்வானது கரைபொருளின் மோல் பின்னத்துடன் நேர் விகிதப் பொருத்தத்திலிருப்பது தெரிய வருகிறது.

வெப்ப இயக்கவியல் வழி வருவித்தல்

கிளேப்பரான் - கிளாவியஸ் சமன்பாடு,

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H\upsilon}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 - T_2} \right]$$

T_0 கரைப்பானின் உறைநிலையாகவும், Tகரைசலின் உறைநிலையாகவும் கொண்ட ஒரு கரைசலுக்கு மேற்படி சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தினால்

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{\Delta H_f}{R} \left[\frac{T_0 - T}{T_0 T} \right] \quad \ldots\ldots (1)$$

இங்கு ΔH_f என்பது மோலார் உருகுதல் உள்ளுறை வெப்பம் ஆகும். p_0 மற்றும் p ஆகியவை முறையே கரைப்பான் மற்றும் கரைசலுனுடைய ஆவி அழுத்தங்கள். கரைசல் மிக நீர்த்ததாயின் $T = T_0$; $\therefore T T_0 = T_0^2$

$$\therefore \ln \frac{P_0}{P} = \frac{\Delta H_f}{R}\left[\frac{T_0 - T}{T_0 T}\right]$$

$$= \frac{\Delta H_f \, \Delta T_f}{R T_0^2} \quad \ldots\ldots (2)$$

ரௌல்ட் விதியிலிருந்து

$$\frac{P}{P_0} = x_1 = 1 - x_2$$

எனவே சமன்பாடு 2 ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்

$$-\ln (1 - x_2) = \frac{\Delta H_f \, \Delta T_f}{R T_0^2} \quad \ldots\ldots (3)$$

$$-(-x_2) = \frac{\Delta Hf \, \Delta T_f}{R T_0^2}$$

(∵ மிகச்சிறிய மதிப்பு உடையதாக இருந்தால் $\ln (1 - x_2) = -x_2$)

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{R T_0^2}$$

மிக நீர்த்த கரைசலுக்கு,

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\Delta H_f \Delta T}{R T_0^2}$$

$$\therefore \Delta T_f = \frac{W_2 M_1}{M_2 W_1} \cdot \frac{R T_0^2}{\Delta H_f}$$

$$= \frac{W_2}{M_2 W_1} \frac{RT_0^2}{l_f} \left[\because \frac{\Delta H_f}{M_1} = l_f \right]$$

இங்கு l_f என்பது ஒரு கிராம் கரைப்பானின் உருகுதலின் உள்ளுறைவெப்பம்

$$\therefore \Delta T_F = \frac{1000\ W_2}{M_2 W_1} \times \frac{RT_0^2}{1000\ l_f}$$

$$\therefore \Delta T_F = \frac{K_f 1000\ W_2}{M_2 W_1} \quad \ldots\ldots (4)$$

இங்கு K_f என்பது மோலால் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலியாகும். (Cryoscopic constant) ஒரு மோல் கரைபொருள் 1000 கிராம் கரைப்பானில் கரைக்கப்படும் பொழுது ஏற்படும் உறைநிலைத்தாழ்வே மோலால் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி எனப்படும்.

$$\Delta T_f = K_f$$

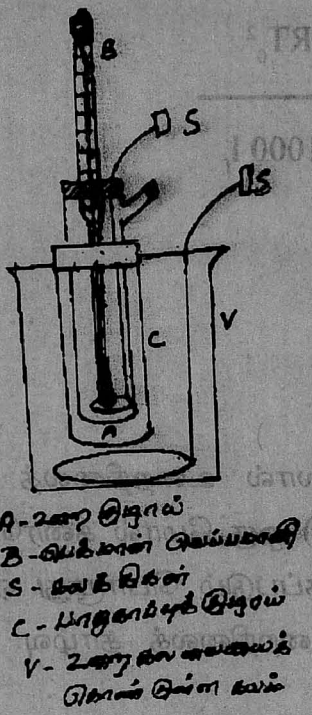
சமன்பாடு 4 லிருந்து கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடையை கணக்கிடலாம்.

$$M_2 = \frac{K_f 1000 W_2}{\Delta T_f\ W_1}$$

ஒரு கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடையைச் சோதனை மூலம் கண்டறிதல் – பெக்மான் முறை (Beckmann's method)

பெக்மான் உபகரணம் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.

K_f ஐ நிர்ணயித்தல்



Aஎன்ற உறை குழாயில் எடை தெரிந்த W_1 கிராம் கரைப்பான் எடுத்துக் கொள்ளப் படுகிறது. அது மெதுவாகக் குளிர் விக்கப்பட்டுக்கரைசலின் உறைநிலை To குறிக்கப் படுகிறது. உறைந்த கரைப்பானை உருக்க, A வெளியில் எடுக்கப்பட்டு சூடு செய்யப்படுகிறது. ஏற்கனவே மூலக்கூறு எடை தெரிந்த கரைபொருளில் W_2 கிராம் எடை எடுத்துப் பக்கக்குழாயின் வழியாகக் கரைப்பானுடன் சேர்க்கப்படுகிறது. கரைபொருள் கரைந்தபின், A, மீண்டும் அதனிடத்தில் வைக்கப்பட்டு கரைசலின் உறைநிலை T_2 நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. இப்போது உறைநிலைத் தாழ்வு, $\Delta T_F = T_2 - T_1$ ஆகும். W_1 W_2 ΔT மற்றும் M_2 ஆகியவை தெரியுமாதலால்,

$$K_F = \frac{M_2 \; W_1 \; \Delta T_f}{W_2 \times 1000}$$ என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி K_f கணக்கிடப்படுகிறது.

கொடுக்கப்பட்ட கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடையை நிர்ணயித்தல்:

பெக்மான் உபகரணத்தில் W_1 கிராம் கரைப்பான் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. அதன் உறைநிலை (To)நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. மூலக்கூறு எடை நிர்ணயிக்கப்பட வேண்டிய கரைபொருளில் W_2 கிராம் எடை எடுத்துக் கரைப்பானுடன் சேர்க்கப்படுகிறது. கலவையின் உறைநிலை T நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. இப்போது

$$\Delta T_f = T_o - T$$

W_1, W_2, ΔT_f மற்றும் K_f தெரியுமாதலால்,

$$M_2 = \frac{1000\, K_f\, W_2}{\Delta T_f\, W_1}$$ என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி M_2 கணக்கிடப்படுகிறது.

முரண்பட்ட மூலக்கூறு எடைகள்(Abnormal molocular weights)

ஆவியழுத்தக்குறைவு, சவ்வூடு பரவலழுத்தம், கொதிநிலை உயர்வு, உறைநிலைத்தாழ்வு ஆகியவை தொகை சார்பண்புகளாகையால் (அதாவது இவை துகள்களின் எண்ணிக்கையைப் பொருத்தவையாகையால்) இப்பண்புகளை அளந்து நிர்ணயிக்கப்படும் மூலக்கூறு எடைகள் சில பொருட்களைப் பொருத்தவரை எதிர்பார்ப்புக்கு முரணாக விடைகளைத் தரக்கூடும். கரைசலிலுள்ள கரைபொருள் இணக்கமடையும் போதோ, பிரிகையடையும் போதோ இத்தகைய முரண்பட்ட முடிவுகள் பெறப்படுகின்றன. நீர் அல்லாத பிற கரைப்பான்களில், பல கரிமக் கரைபொருட்கள் இணக்கத்திற்கு உள்ளாகின்றன. ஹைட்ரஜன் பிணைப்பினை ஏற்படுத்தும் திறன் உடைய கரிமச் சேர்மங்களான ஃபீனால்கள், கார்பாக்ஸிக்

அமிலங்கள் போன்றவற்றின் மூலக்கூறுகள் இணக்கமடைவதால், கரைசலில் உள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கை குறைகிறது. எனவே தொகைசார்பண்புகளில் அளவிடப்பட்ட மதிப்புகள் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகளைவிடக் குறைவாக உள்ளன. எனவே இத்தகைய பொருட்களின் கணக்கீட்டு மூலக்கூறு எடை இயல்பு மூலக்கூறு எடையை விட அதிகமாக இருக்கும்.

எ. கா

பென்சாயிக் அமில மூலக்கூறுகள் பென்சீனில் இரட்டை மூலக்கூறுகளாக உள்ளன. தொகைசார்பண்புகளைப் பயன்படுத்தி கண்டறியப்பட்ட மூலக்கூறு எடை ஏறத்தாழ 244. இம்மதிப்பு அதன் வாய்பாடு எடை (122) ஐ விட இருமடங்காகும்.

வீரியமுள்ள அமிலங்கள், வீரியமுள்ள காரங்கள், பல்வேறு உப்புக்கள் போன்ற அதிமின்பகு பொருட்களின் மூலக்கூறு எடைகளைக் கரைசல் நிலையில் கணக்கிட்டால் அவை வாய்ப்பாட்டின் மூலம் கணக்கிடப்பட்ட மூலக்கூறு எடையை விட மிகக் குறைவாக இருப்பது தெரிகிறது. இதற்குக் காரணம், அவை நீரில் அயனிகளாகப் பிரிகையடைதலேயாகும். பிரிகையின் காரணமாகத் துகள்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கிறது. தொகைசார்பண்புகள் துகள்களின் எண்ணிக்கையுடன் நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலுள்ளதால், இப்பண்புகளின் மதிப்பு உண்மையில் இருக்க வேண்டியதை விட அதிகரிக்கிறது.

எ.கா

1) K Cl / நீர் கரைசலில் கணக்கிடப்பட்ட மூலக்கூறு எடை 74.5. அளவிடப்பட்ட மூலக்கூறு எடை 38. 75

2) Na_2SO_4 / நீர் கரைசலில் கணக்கிடப்பட்ட மூலக்கூறு எடை 142. அளவிடப்பட்ட மூலக்கூறு எடை 49. 84.

வாண்ட் ஹாஃப் குணகம் (Van't Hoff factor)

சோதனை மூலம் அளவிடப்பட்ட தொகைசார் பண்பின் மதிப்பிற்கும், கணக்கிடப்பட்ட தொகைசார்பண்பின் மதிப்பிற்கும் இடையேயான விகிதமே வாண்ட் ஹாஃப் குணகம் (i) ஆகும்

$$i = \frac{\text{அளவிடப்பட்ட தொகைசார் பண்பின் மதிப்பு}}{\text{கணக்கிடப்பட்ட தொகைசார்பண்பின் மதிப்பு}}$$

தொகைசார்பண்பு கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடையுடன் எதிர் விகிதப் பொருத்தத்திலுள்ளது.

$$\therefore i = \frac{\text{கணக்கிடப்பட்ட மூலக்கூறு எடை}}{\text{அளவிடப்பட்ட மூலக்கூறு எடை}} \quad \ldots\ldots (1)$$

வாண்ட் ஹாஃப் குணகத்தைக் கணக்கிடல்

ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு நீரில் ஒரு மோல் மின்பகுளி கரைக்கப்பட்டுள்ளதாகக் கொள்வோம். அதன் பிரிகை வீதம் α எனக் கொள்வோம். ஒருமோல் பிரிகை அடைந்தால் α மோல் அயனிகள் உருவாகும் எனக் கொள்வோம். இங்கு பிரிகை வீதம் α ஆகையால், 'nα' மோல்கள் அயனிகள் உருவாகும். எனவே அயனியாதலுக்குப்பின் உள்ள மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கை, $(1 - \alpha + n\alpha) = 1+(n - 1)\,\alpha$. தொகைசார்பண்புகள் துகள்களின் எண்ணிக்கையைச் சார்ந்திருப்பதால்,

$$i = \frac{\text{பிரிகையடைந்த பின் மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கை}}{\text{பிரிகையடைவதற்கு முன் மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கை}}$$

$$= \frac{1+(n-1)\alpha}{1} \quad \ldots\ldots(2)$$

$$\therefore \alpha = \frac{i-1}{n-1} \quad \ldots\ldots(3)$$

சமன்பாடு 1ஐப் பயன்படுத்தி i ன் மதிப்பைக் கண்டறிந்து, சமன்பாடு 3ஐப் பயன்படுத்தி 'α' ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

கரைபொருள்களின் பிரிகை வீதம்

பிரிகையடைந்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கைக்கும், எடுத்துக் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் மொத்த எண்ணிக்கைக்கும் இடையேயான விகிதமே ஒரு கரைபொருளின் பிரிகை வீதம் எனப்படும்.

எனவே,

$$\text{பிரிகைவீதம், } \alpha = \frac{\text{பிரிகையடைந்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை}}{\text{கரைக்கப்பட்ட மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை}}$$

$$= \frac{\text{பிரிகையடைந்த மோல்களின் எண்ணிக்கை}}{\text{கரைக்கப்பட்ட மோல்களின் எண்ணிக்கை}}$$

KCl போன்ற ஓரிணைதிறன் அயனிகள் இரண்டினைக் கொண்ட ஒரு மோல் மின்பகுளி, ஒரு கனஅளவு நீரில் கரைக்கப்படுவதாகக் கொள்வோம். அதன் பிரிகை வீதம்α என்றால், பிரிகையடையாமல் எஞ்சியிருக்கும் KCl மோல்களின் எண்ணிக்கை $1-\alpha$ ஆகும். பிரிகையடைந்ததால் α மோல் K^+ அயனியும், α மோல் Cl^- அயனியும் உண்டாகின்றன.

$$KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$$
$$1-\alpha \qquad \alpha \qquad \alpha$$

எனவே சமநிலையில் மொத்த மோல்களின்

எண்ணிக்கை $= 1 - \alpha + \alpha + \alpha$

$= 1 + \alpha$

வாண்ட்ஹாஃப் குணகம், $i = \frac{\text{அளவிடப்பட்ட தொகைசார்பண்பு}}{\text{கணக்கிடப்பட்ட தொகைசார்பண்பு}}$

$= \frac{1+\alpha}{1}$

அளவிடப்பட்ட தொகைசார் பண்பைத் தெரிந்து, i ஐயும் α ஐயும் எளிதில் கணக்கிடலாம்.

தீர்வு செய்யப்பட்ட கணக்குகள்

கணக்கு (1)

ஈரமற்ற காற்று முதலில் 100கி. நீரில் 38.89கி. சர்க்கரை கரைந்த கரைசல் வழியாகவும், பிறகு தூய நீர் வழியாகவும், இறுதியில் எடை தெரிந்த நீரில்லா $CaCl_2$ குழாய் வழியாகவும் செலுத்தப்பட்டது. தூய நீரின் எடையில் 0.0995கி குறைவும், $CaCl_2$ குழாயில் 5.163கி. அதிகரிப்பும் காணப்பட்டன. சர்க்கரையின் மூலக்கூறு எடை எண்ணைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு

ரௌல்ட் விதிப்படி, $\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2}$

$$\text{ஆனால்} \quad \frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{\text{சுத்தமான நீரில் எடையிழப்பு}}{\text{CaCl}_2 \text{ குழாயில் எடை அதிகரிப்பு}}$$

$$= \frac{0.0995}{5.163}$$

$W_2 = 38.89$கி; $W_1 = 100$கி; $M_1 = 18$

$$\therefore M_2 = \frac{W_2 M_1}{W_1} \times \frac{p^\circ}{p^\circ - p}$$

$$= \frac{38.89 \times 18}{100} \times \frac{5.163}{0.0995} = 363.2$$

சர்க்கரையின் மூலக்கூறு எடை = 363.2

கணக்கு (2)

ஒரு கிராம் எளிதில் ஆவியாகும் தன்மையற்ற கரைபொருள் ஒன்று 100மிலி. நீரில் கரைக்கப்பட்டது. கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை 273.0°C ல் கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தத்தைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு

எளிதில் ஆவியாகாகக் கரைபொருளின் எடை W_1 = 1 கிராம்
கரைப்பானின் எடை = 100கி.
கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை = 273

கரைசலின் திறன் $= \frac{\text{எடை / லிட்டர்}}{\text{மூ.எடை}}$

$= \frac{1/100 \times 1000}{273} = 0.03663\ M$

கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தம்,

$$\pi = CRT$$

$C = 0.03663\ M$, $R = 0.082$ லிட்டர். அட்மா. டிகிரி *1* மோல் *1*

$T = 273^0\ K.$

$\therefore \pi = 0.03663 \times 0.082 \times 273$

$= 0.82$ அட்மா.

∴கரைசலின் ஊடுபரவழுத்தம் = 0.82 அட்மா(வ.ம)

கணக்கு (3)

மூலக்கூறு எடை 342 ஆகவுள்ள சர்க்கரையின் 3.42கி. 100 c.cநீரில் கரைந்த கரைசலும், 5.96கி. ராஃபினோஸ் 100c.c நீரில் கரைந்த கரைசலும் சம ஊடுபரவழுத்தக் கரைசல்கள் என்றால், ராஃபினோஸ்ஸின் மூலக்கூறு எடை எண்ணைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு

100c.c நீரில் கரைந்த சர்க்கரையின் எடை = 3.42 கி

இந்த சர்க்கரைக் கரைசலின் திறன் $= \frac{3.42 \times 10}{342} = 0.1M$

ராஃபினோஸ் கரைசலின் திறன் $= \frac{5.96 \times 10}{M}$

இரண்டு கரைசல்களும் சம ஊடுபரவலழுத்தக் கரைசல்களாதலாலும், R, T மாறிலிகளாதலாலும், இரண்டின் மோலார் திறன்களும் சமம்

$$\therefore \frac{59.6}{M} = 0.1 \text{ அல்லது } M = \frac{59.6}{0.1} = 596$$

ராஃபினோஸின் மூலக்கூறு எடை எண் = 596.

கணக்கு (4)

130கி. நீரில் 3.4கி கரைபொருள் கரைக்கப்பட்ட கரைசல் 100.208°C ல் கொதிக்கிறது. நீரின் மோலால் கொதிநிலை உயர்வு மாறிலி 0.52 என்றால் கரை பொருளின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு

$$M_2 = \frac{K_b \, 1000 \, W_2}{\Delta T \, W_1}$$

இங்கு, கரைப்பானின் எடை, W_1 = 130 கி
கரைபொருளின் எடை, W_2 = 3.4 கி
கரைசலின் கொதிநிலை T = 100.208 °C
கரைப்பானின் கொதிநிலை T_0 = 100 °C
கொதிநிலை உயர்வு, ΔT = 0.208°C
மோலார் கொதிநிலை உயர்வு மாறிலி K_b = 0.52

$$\therefore \quad M_2 = \frac{0.52 \times 1000 \times 3.4}{130 \times 0.208}$$

$$= 65.39$$

கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை = 65. 39

கணக்கு (5)

1000 கி. நீரில் 4.13கி லித்தியம் குளோரைடு கரைந்துள்ள நீர்க்கரைசலின் உறைநிலை--0.343°C நீரின் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி 1.86டிகிரி/மோல் என்றால் லித்தியம் குளோரைடின் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு

கரைபொருளின் எடை, W_2 = 4.13 கி
கரைப்பானின் எடை, W_1 = 1000 கி
உறைநிலைத்தாழ்வு, ΔT_f = 0.343°C
நீரின் உறைநிலைத்தாழ்வு மாறிலி K_f = 1.86

$$\therefore \quad M_2 = \frac{1000\ K_b\ W_2}{\Delta T\ W_1}$$

$$= \frac{1000 \times 1.86 \times 4.130}{0.343 \times 1000} = 22.4$$

$$\text{வாண்ட்ஹாஃப் குணகம் } i = \frac{\text{கணக்கிடப்பட்ட மூலக்கூறு எடை}}{\text{அளவிடப்பட்ட மூலக்கூறு எடை}}$$

$$= \frac{42.39}{22.4} = 1.8924$$

பிரிகை வீதம் $\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{1.8924-1}{2-1} = 0.8924$

இங்குள்ள = 2, ஏனெனில் Li Cl. Li^+ அயனியாகவும் Cl^- அயனியாகவும் பிரிகையடைகிறது.

∴ லித்தியம் குளோரைடின் பிரிகைவீதம் பிரிகைவீதம் = 89.24%

கணக்கு (6)

1லிட்டர் 0.1கிராம் மோல் கரைந்த கரைபொருளின் நீர்க்கரைசல் 100.052°Cல் கொதிக்கிறது. நீரின் ஆவியாதலின் உள்ளுறை வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு

$$\frac{\text{எடை}}{\text{மூலக்கூறு எடை}} = \text{மோல்}$$

$$K_b = \frac{\Delta T\, W_1\, M_2}{1000\ W_2}$$

இங்கு $= \frac{W_2}{M_2} = 0.1, \quad W_1 = 1000, \quad \Delta T = 0.052$

$$\therefore K_b = \frac{0.052 \times 1000}{1000 \times 0.1} = 0.52$$

ஆனால் $K_b = \frac{RT_0^2}{1000\, l}$

இங்கு $R = 1.987$ கலோரி

$T_0 = 373\ ^oK$

$K_b = 0.52$

$L = ?$

$$L = \frac{RT_0^2}{1000\ K_b}$$

$$L = \frac{1.987 \times 373 \times 373}{1000 \times 0.52} = 531.6 \text{ கலோரி/கிராம்.}$$

நீரின் ஆவியாதலின் உள்ளுறை வெப்பம் = 531.6 கலோரி/கிராம்..

1. குறிப்பு வரைக

அ) ரௌல்ட் விதி

ஆ) சம ஊடுபரவலழுத்தக் கரைசல்கள்

2. சவ்வூடு பரவலழுத்தம் என்றால் என்ன?

3. ஒரு கரைசலின் சவ்வூடு பரவலழுத்தம் எவ்வாறு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது?

4. சவ்வூடு பரவு விதிகளை வரையறுக்கவும்.

5. சம மோலார் செறிவுள்ள குளுக்கோஸ், பொட்டாசியம் நைட்ரேட்டின் நீர்க்கரைசல்களின் ஊடு பரவலழுத்தங்கள் சமமாக இருப்பதில்லை. காரணம் கூறி விளக்குக.

6. வேதி அழுத்தத்தைப் பயன்படுத்தி ஒரு கரைசலின் ஊடு பரவலழுத்தத்திற்கும் அடர்வுக்குமுள்ள தொடர்பிற்கான சமன்பாட்டினை வருவிக்கவும்.

7. சீர்மைக்கரைசலின் கொதிநிலை உயர்வு மற்றும் கரைசலின் மோலாலிட்டி ஆகியவற்றிற்கிடையேயான தொடர்பை வெப்ப இயக்கவியல் முறையில் வருவிக்கவும்.

8. ஒரு கரைசலின் உறைநிலைத் தாழ்வுக்கும், அக்கரைசலின் அடர்வுக்குமிடையேயான தொடர்புக்கான கோவையை வெப்ப இயக்கவியலிருந்து பெறுக.

9. இயல்பற்ற மூலக்கூறு எடைகள் கிடைக்கும் காரணங்களை எடுத்துக்காட்டுகளுடன் விவரிக்க.

10. நீர்த்த கரைசல்களுக்கான வாண்ட்ஹாஃப் கொள்கைளை விவரிக்க. வாண்ட்ஹாஃப் குணகம் என்றால் என்ன?

கணக்குகள்

1) 20கி. நீரில் 0.312கி கரைபொருள் கரைக்கப்பட்டுள்ள கரைசலின் உறைநிலை –0.52° கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடையைக் கண்டறிக. நீரின் மோலால் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி 1.86.

(விடை 55.8)

2) மூலக்கூறு எடை 152 உடைய காம்ஃபரில் 0.7269 கிராமை கொதிநிலை 56.30°C ஆகப் பெற்றுள்ள 38.08 கிராம் அசெட்டோனில் கரைத்த கரைசல் 56.55°C கொதிக்கிறது. அசெட்டோனின் மோலால் கொதிநிலை உயர்வு மாறிலியைக் கணக்கிடுக.

(விடை 1.991)

3) 5% குளுக்கோஸ் கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தத்தை 18°Cல் கணக்கிடுக.

(விடை 6.639 வ.ம)

4) 10°C- ல் 1.82 கிராம் கிளைக்கால் ஒரு லிட்டரில் கரைந்துள்ள கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தம் 51.8 செ.மீ. கிளைக்காலின் மூலக் கூறு எடையைக் கணக்கிடுக.

(விடை 62.09)

5) 5% சர்க்கரைக் கரைசல் (மூ.எடை342), 0.877% யூரியா கரைசலுடன் சவ்வூடு பரவலழுத்தச் சமநிலையிலுள்ளது. யூரியாவின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடுக.

(விடை. 59.98)

6) 20°C ல் 100c.c 3.4% யூரியா கரைசலையும் (மூ.எ. 60), 100c.c 1.6% கரும்புச் சர்க்கரை. (மூ.எ. 342) கரைசலையும் கலந்த கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தத்தைக் கணக்கிடுக.

(விடை 6.869 வ.ம.)

7) 200கி ஆவியாகாத கரைபொருளை 10கி. பென்சீனில் கரைப்பதால் பென்சீனின் கொதிநிலை 0.300° உயர்கிறது.. பென்சீனின் மோலால் கொதிநிலை உயர்வு மாறிலி 2.53 என்றால் அக்கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடுக.

8) மோலால் கொதிநிலை உயர்வு மாறிலி 10டிகிரி/மோல் என்றமைந்த 10கி. கரைப்பானில் 0.200கி ஆவியுறாக் கரைபொருள் கரைக்கப்பட்டுள்ளது. அக்கரைசலின் மூலக்கூறு எடை எண் 200. கொதிநிலை உயர்வைக் கணக்கிடுக

(விடை 1°)

9) உறைநிலை 10° குறைப்பதற்கு 1000கி. நீரில் எவ்வளவு கிராம் கிளிசரால் சேர்க்கப்பட வேண்டுமெனக் கணக்கிடுக. நீருக்கான மோலால் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி 1.86

(விடை 494. 61)

10) 10கி ஆவியுறாக் கரைபொருள் 100கிராம் கரைப்பானில் கரைக்கப்படும்போது ஏற்படும் உறைநிலைத்தாழ்வு $0.5^{0}C$ கரைப்பானின் மோலால் உறைநிலைத்தாழ்வு மாறிலி 5 என்றால் கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடுக.

(விடை 1000)

11) 10 கிராம் பென்சீனில் 0.200கி. நாப்த்தலின் கரைந்துள்ள கரைசலின் உறைநிலையைக் கணக்கிடுக. பென்சீனின் K_f மதிப்பு 5.1^{0}/ மோல் மற்றும் பென்சீனின் உறைநிலை $5.4^{0}C$.

(விடை 4. 146)

12) எளிதில் ஆவியாகாக் கரைபொருள் கரைப்பான் Aல் இயல்பான மூலக்கூறாகவும், கரைப்பான் Bல் முற்றிலும் அயனியாகப்பிரிகை அடைந்த நிலையிலும் உள்ளது. ஒரு குறிப்பிட்ட எடை கரைபொருளை உடைய 100கி கரைப்பான் A(K_f =5.0) 1^{0} உறைநிலைத் தாழ்வை ஏற்படுத்தியது. ஆனால் அதே கரைபொருளை உடைய 100கி கரைப்பான் B(K_f =2.0),0.8^{0} உறை நிலைத்தாழ்வை ஏற்படுத்தியது. அக்கரைபொருளின் ஒரு மூலக்கூறு, கரைப்பான் Bல் அயனியாவதால் ஏற்பட்ட அயனிகளின் எண்ணிக்கையைக் கணக்கிடுக.

(விடை 2)

13) 1வ. ம அழுத்தத்தில் ஒரு கிலோ கிராம் நீரில் 50கி குளுக்கோஸ் (மூ. எடை. 180) கரைக்கப்பட்ட கரைசலின் கொதிநிலையைக் கணக்கிடுக. $100^{0}C$ல் நீரின் ஆவியாதல் வெப்பம் 2250 ஜூல்ஸ் கிராம்.

(விடை 100. $1429^{0}C$)

14) $100^{0}C$ல் மோலால் ஆவியாதல் வெப்பம் 540 கலோரி/கிராம் கொண்ட நீரின் மோலால் கொதிநிலை உயர்வு மாறிலியைக் கணக்கிடு.

(விடை = 0.508^{0})

திருமதி டி. ஆர். விசாலாட்சி